

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT**

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I



**Evolution de la surface spécifique de la neige.
Etudes expérimentales et de terrain, paramétrisation.**

Anne-Sophie TAILLANDIER

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de la soutenance : 10 mars 2006

Composition du jury :

M. Jean-Marc Chaix	Rapporteur
M. Eric Martin	Rapporteur
M. Didier Bouvard	Examineur
M. Jean-Paul Gaudet	Examineur
M. Florent Dominé	Directeur de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement – CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 – Fax (33) 04.76.82.42.01
54, rue Molière – BP 96 – 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex France

RESUME

Dans la neige, l'existence de gradients thermiques est à l'origine de flux de vapeur d'eau à travers toute l'épaisseur du manteau neigeux. Il en résulte des transformations physiques des cristaux de neige ainsi que l'entraînement d'espèces chimiques et leur libération dans l'atmosphère. Ces phénomènes sont englobés sous le terme de métamorphisme de la neige et sont susceptibles d'affecter les propriétés physiques du manteau neigeux et la composition chimique de l'atmosphère.

Pour mieux comprendre l'influence de l'intensité du métamorphisme sur les échanges air/neige, nous avons étudié le métamorphisme en chambre froide, successivement en conditions isothermes et de gradient thermique, ainsi que sur le terrain, au cours d'un hiver complet en Alaska. Nous nous sommes attachés à la mesure de certains paramètres physiques, dont la surface spécifique, variable centrale dans l'étude du manteau neigeux.

Nous avons mis en évidence que la cinétique de décroissance de la surface spécifique de la neige, en conditions isothermes et de gradient, suivait une loi logarithmique simple. Nous avons également démontré qu'en conditions isothermes, cette relation découlait de la loi générale du mûrissement d'Ostwald. En conditions non-isothermes, la physique du phénomène étant plus complexe, nous nous sommes résolus à une description empirique de l'évolution de la surface spécifique afin qu'elle puisse être prise en compte dans les modèles d'évolution du manteau neigeux. Cette étude nous a finalement permis d'identifier des interactions complexes entre la neige et le climat.

ABSTRACT

Dry snow is an air-ice mixture that is subjected to thermal gradients causing water vapour fluxes throughout the entire snowpack. They result in physical transformations in snow crystal size and shape and can entrain and release chemical species to the atmosphere. These phenomena are regrouped under the term “snow metamorphism”. They can lead to major modifications in physical variables of the snowpack and in the chemical composition of the atmosphere.

To better understand the influence of the metamorphism intensity on snow/air exchanges, we have performed laboratory studies, successively under isothermal and temperature gradient conditions, and field studies during a whole winter in Alaska. Snowpack physical properties were monitored, especially the snow specific surface area that is a central parameter in snowpack studies.

We have demonstrated that the rate of decay of the specific surface area of snow, both under isothermal and temperature gradient conditions, follows a simple logarithmic law. We have also showed that under isothermal conditions, this relationship is inferred from the general law of Ostwald ripening. Under non-isothermal conditions, the physics of the phenomena involved is more complex. We have then proposed an empirical description of the evolution of the specific surface area in order to take it into account in models of snowpack evolution. This study has also allowed us to identify crucial interactions between snow and climate.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
LE METAMORPHISME, SON IMPACT SUR LA PHYSIQUE DU MANTEAU NEIGEUX, LA CHIMIE DE LA NEIGE ET DE L'ATMOSPHERE	1
PLAN DU MANUSCRIT	6
 CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	 9
1.1. STRUCTURE DE LA GLACE	9
1.1.1. Structure de la glace hexagonale I_h	9
1.1.2. Défauts de la structure cristalline de la glace I_h	12
1.1.2.1. Les défauts ponctuels	
1.1.2.2. Les défauts étendus	
1.1.3. La surface de la glace	16
1.2. LES CRISTAUX DE NEIGE DANS L'ATMOSPHERE : CROISSANCE ET FORMES OBSERVEES	19
1.2.1. Croissance de la glace dans les nuages	19
1.2.1.1. Les nuages de la troposphère	
1.2.1.2. Les processus de nucléation	19
1.2.1.3. L'effet Bergeron	
1.2.2. La forme des cristaux de neige fraîche	20
1.2.3. Les mécanismes de croissance	24
1.2.3.1. Les mécanismes de surface	
1.2.3.2. La diffusion de vapeur d'eau	
1.3. LES TRANSFORMATIONS DE LA NEIGE AU SOL : LE METAMORPHISME	31
1.3.1. Différents types de métamorphisme	31
1.3.2. Bref rappel de thermodynamique	32
1.3.2.1. Effets de la courbure des cristaux : équation de Kelvin	
1.3.2.2. Effets des gradients de température : équation de Clapeyron	
1.3.3. Le métamorphisme de neige sèche	35
1.3.3.1. Sublimation et sursaturation très faible : grains arrondis	
1.3.3.2. Faible sursaturation : facettes à bords émoussés	
1.3.3.3. Sursaturation forte : grains anguleux	
1.3.3.4. Sursaturation très forte : grains creux	
1.3.4. Métamorphisme et structure du manteau neigeux	41
1.3.4.1. Classification des manteaux neigeux	
1.3.4.2. Faible gradient : le manteau neigeux de type « maritime »	
1.3.4.3. Fort gradient : le manteau neigeux de type « taïga »	
1.3.4.4. Un manteau neigeux mixte : le manteau neigeux de type « tundra »	
1.3.5. Résumé	50

1.4. METAMORPHISME ET SURFACE SPECIFIQUE	52
1.4.1. Surface spécifique : généralités	52
1.4.2. Métamorphisme et propriétés physiques du manteau	54
1.4.2.1. Densité	
1.4.2.2. Perméabilité	
1.4.2.3. Albédo	
1.4.2.4. Convection	
1.4.2.5. Conductivité thermique	
1.4.3. Métamorphisme et chimie de la neige	60
1.4.3.1. Adsorption de gaz traces	
1.4.3.2. Autres processus	
1.4.4. Surface spécifique : bibliographie	63
1.4.4.1. Méthodes de mesure basées sur la taille des grains	
1.4.4.2. Par adsorption de gaz	
1.4.4.3. Etat de l'art	
1.4.5. Conclusion	66
1.5. PLAN DE LA THESE	68

CHAPITRE 2 : LE METAMORPHISME DANS LE MILIEU NATUREL. EVOLUTION DE LA SURFACE TOTALE DU MANTEAU NEIGEUX SUBARCTIQUE D'ALASKA	71
2.1. THEORIE DE L'ADSORPTION	71
2.1.1. Généralités	71
2.1.2. Isotherme d'adsorption	72
2.1.3. Modèle d'adsorption sur les solides non poreux	73
2.1.3.1. Le modèle B.E.T.	
2.1.3.2. Surface spécifique et chaleur d'adsorption	
2.1.3.3. Critique du modèle	
2.2. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR ISOTHERME D'ADSORPTION	77
2.2.1. Principe de la méthode	77
2.2.2. Protocole expérimental	78
2.2.2.1. Dispositif expérimental	
2.2.2.2. Mesure du volume mort	
2.2.2.3. Isotherme d'adsorption	
2.2.2.4. Reproductibilité et précision	
2.2.2.5. Artefacts	
2.3. EVOLUTION DE L'INDICE DE SURFACE DE NEIGE DU MANTEAU NEIGEUX SUBARCTIQUE D'ALASKA	82
2.3.1. Résumé de l'Article 1	83
2.3.2. Article 1 : « Evolution of the Snow Area Index (SAI) of the subarctic snowpack in Central Alaska over a whole season. Consequences for the air to snow transfer of pollutants. »	84
2.3.3. Conclusion	101

CHAPITRE 3 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS ISOTHERMES	103
3.1. EXPERIMENTATION ET MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS ISOTHERMES	103
3.1.1. Résultats expérimentaux _____	103
3.1.2. Modélisation de la décroissance de la surface spécifique _____	105
3.2. LE MURISSEMENT D'OSTWALD	106
3.2.1. La théorie LSW _____	107
3.2.1.1. Hypothèses	
3.2.1.2. Résultats attendus par la théorie LSW	
3.2.2. La théorie LSW étendue _____	110
3.2.2.1. Fraction volumique de solide élevée	
3.2.2.2. Régime non-transitoire	
3.2.2.3. Effets d'autres conditions	
3.3. THEORIES DE CROISSANCE DES GRAINS ET EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS ISOTHERMES	111
3.3.1. Résumé de l'Article 2 _____	112
3.3.2. Article 2 : « Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. » _____	113
3.3.3. Complément _____	123
 CHAPITRE 4 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS DE GRADIENT. PARAMETRISATIONS POUR LES MODELES DE NEIGE	 125
4.1. VITESSE DE DECROISSANCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE NEIGE EN CONDITIONS ISOTHERMES ET DE GRADIENT	125
4.1.1. Première paramétrisation du taux de décroissance de la surface spécifique de neiges naturelles _____	125
4.1.2. Résumé de l'Article 3 _____	126
4.1.3. Article 3 : « The rate of decrease of the specific surface area of dry snow: isothermal and temperature gradient conditions. » _____	127
4.2. PARAMETRISATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE POUR LES MODELES DE MANTEAU NEIGEUX	149
4.2.1. 176 mesures de surface spécifique. Classification, paramétrisation _____	149
4.2.2. Résumé de l'Article 4 _____	150
4.2.3. Article 4 : « A parameterization of the specific surface area of snow in models of snowpack evolution, based on 340 measurements. » _____	151
4.3. CONCLUSION	171
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	 173
CONCLUSION	173
PERSPECTIVES	175

S'il n'y a pas de solution
C'est qu'il n'y a pas de problème
[ROUXEL, Les Shadoks]

Le climat change
[ARNAUD, communication personnelle, 2006]

INTRODUCTION

LE METAMORPHISME, SON IMPACT SUR LA PHYSIQUE DU MANTEAU NEIGEUX, LA CHIMIE DE LA NEIGE ET DE L'ATMOSPHERE

La découverte, il y a une vingtaine d'années, de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire au printemps austral (phénomène popularisé sous le terme de « trou d'ozone ») [Farman et al., 1985] a permis de mettre en évidence que la glace des nuages pouvait considérablement perturber la chimie atmosphérique [Solomon, 1988 ; Leu, 1988 ; Hanson et Ravishankara, 1992 ; Chu et al., 1993]. A la surface de la terre, le manteau neigeux forme un solide divisé, avec une surface d'interaction avec l'atmosphère beaucoup plus importante que dans les nuages [Dominé et Shepson, 2002]. Un exemple de cette capacité d'interaction, illustré par la Figure 0.1, a été mis en évidence à travers le phénomène de destruction totale de l'ozone observé au moment du lever de soleil, dans la couche limite marine des régions polaires [Bottenheim et al., 1986, 1990 et 2002; Barrie et al., 1988 et 1994 ; Mickle et al., 1989 ; Anlauf et al., 1994 ; Solberg et al., 1994]. Ce phénomène, inexplicable à partir de la chimie en phase gaz seule, fait intervenir des réactions en chaîne impliquant les radicaux Br et BrO formés dans le manteau neigeux [Barrie et al., 1988 ; Jobson et al., 1994 ; Hausmann et Platt, 1994 ; Spicer et al., 2002].

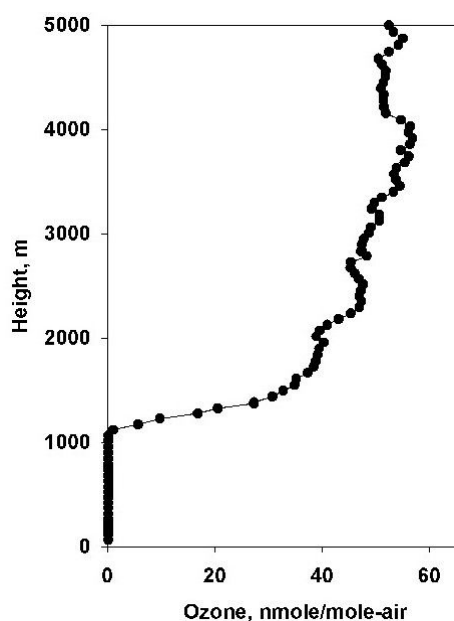


Figure 0.1 : Profil vertical d'ozone dans l'Arctique canadien (Alert, 82°N) le 27 avril 2000, illustrant la destruction totale de ce gaz depuis la surface jusqu'à une altitude supérieure à 1000 m (d'après BOTTENHEIM ET AL., 2002).

Comme l'ont révélé des études récentes, l'impact de la neige ne se limite pas à des modifications de la concentration en ozone, mais affecte la quasi-totalité des espèces clefs de la chimie atmosphérique. C'est le cas des oxydes d'azote NO_x , de l'acide nitreux HONO, des HO_x et des aldéhydes. DOMINE ET SHEPSON (2002) ont relevé des écarts importants entre leurs concentrations mesurées dans l'air et celles calculées au-dessus des zones enneigées (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il est remarquable de constater que la concentration du radical OH est supérieure d'un facteur 10 à ce que prédisent les calculs, ce qui amplifie considérablement la capacité oxydante de l'atmosphère. Une telle modification induite par la présence de neige est un élément crucial que l'on se doit de prendre en compte dans les modèles car la capacité oxydante de l'atmosphère détermine le temps de vie des espèces chimiques et donc leurs concentrations atmosphériques.

Espèce chimique	Valeur mesurée au-dessus de la neige	Valeur prédite par un modèle de chimie atmosphérique (GRANNAS ET AL., 2002)	Rapport $\frac{\text{mesure}}{\text{modèle}}$
HCHO	200 pptv ¹	70 pptv	2,9
CH₃CHO	80 pptv	40 pptv	2
NO_x	25 pptv	1 pptv	25
HONO	20 pptv	1 pptv	20
OH	0,03 pptv*	0,003 pptv	10
HO₂	3,7 pptv*	0,9 pptv	4,1
O₃	0,07 ppbv	30-34 ppbv	$2-2,3 \cdot 10^{-3}$
Hg⁰	0,02 pptv	0,17 pptv	0,1

* calculé dans GRANNAS ET AL. (2002) et YANG ET AL. (2002).

Tableau 0.1 : Concentrations d'espèces gazeuses mesurées dans l'Arctique canadien en avril 2000, comparées aux valeurs prédites par les modèles qui ne tiennent pas compte des émissions du manteau neigeux (d'après DOMINE ET SHEPSON, 2002).

La Figure 0.2 illustre le fait que la neige peut recouvrir jusqu'à 50 % des terres émergées de l'hémisphère Nord en hiver [ROBINSON ET AL., 1993]. Il est donc opportun de s'interroger sur l'ampleur de l'impact global que peut avoir le manteau neigeux sur la chimie atmosphérique. Une raison supplémentaire de s'intéresser aux interactions air/neige vient du fait que ces dernières vont perturber la composition des carottes de glace, qu'il s'agisse des gaz contenus dans les bulles d'air, comme cela a déjà été démontré dans le cas du monoxyde de carbone CO [HAAN ET AL., 2001], ou des espèces dissoutes, ainsi que l'illustrent les analyses de l'acétaldéhyde CH_3CHO dans la neige [HOUDIER ET AL., 2002].

¹ 1000 pptv = 1 ppbv = 1 nmole.mole⁻¹ d'air.

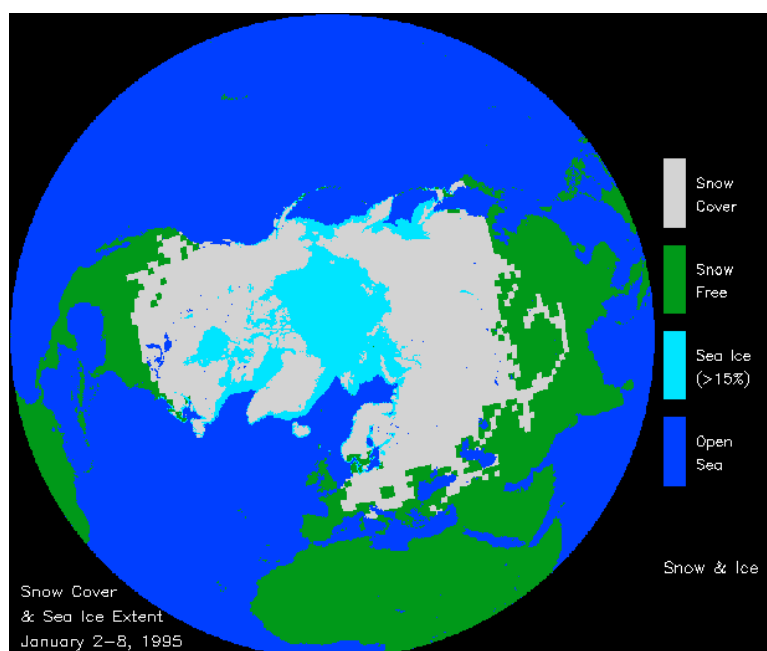


Figure 0.2 : Illustration de l'étendue de la couverture neigeuse en janvier 1995
(d'après le site web du National Snow and Ice Data Center).

Aujourd'hui, il est encore difficile de décrire et de modéliser la chimie atmosphérique au-dessus des zones enneigées car les processus physiques et chimiques impliqués dans les interactions air/neige ne sont pas tous identifiés et les quelques processus qui le sont, ne sont pas quantifiés [GRANNAS ET AL., 2002]. Comme le montre la Figure 0.3, il faut pouvoir quantifier l'adsorption des gaz sur la glace et élucider les mécanismes des réactions (photo)chimiques hétérogènes. Il est également nécessaire d'étudier les processus se déroulant dans le volume de la glace, comme la diffusion en phase solide et la formation de solutions solides. Les aspects tels que l'incorporation/sublimation de solutés impliqués dans la croissance et la sublimation des cristaux de glace sont également des problèmes à aborder si l'on souhaite comprendre l'évolution chimique du manteau neigeux au fur et à mesure de ses transformations dans le temps.

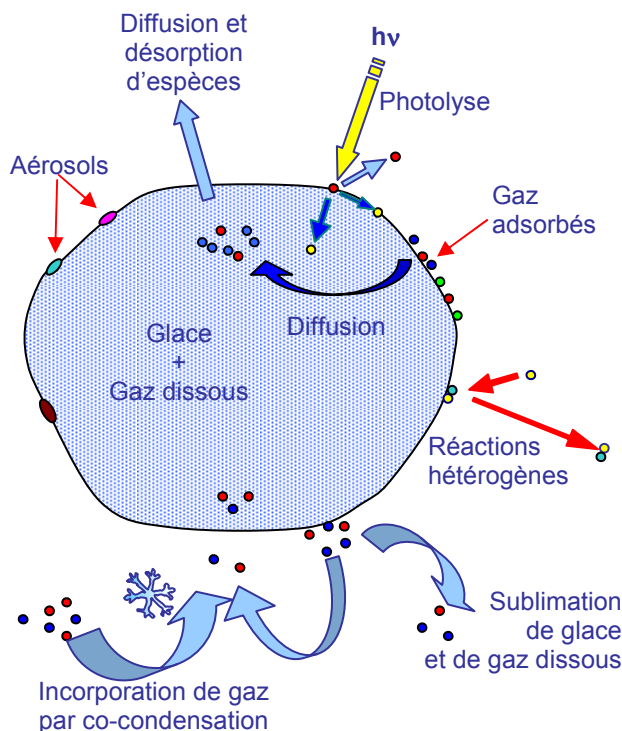


Figure 0.3 : Processus physiques et chimiques susceptibles d'être impliqués dans les interactions air/neige (d'après DOMINE ET SHEPSON, 2002). Les processus physiques incluent l'adsorption, la diffusion et l'évaporation/condensation liée au métamorphisme de la neige. Les processus chimiques incluent les réactions hétérogènes et la photochimie des molécules adsorbées. Ils peuvent aussi affecter les molécules contenues dans les aérosols.

La quantification de ces processus est rendue délicate par l'état de déséquilibre thermodynamique du manteau neigeux, par conséquent en perpétuelle évolution. Ce déséquilibre résulte directement de l'état divisé de la neige, à l'origine d'une forte énergie de surface que les effets thermodynamiques tendent à réduire par le grossissement des grains. Ce déséquilibre découle également de l'existence d'inégalités de températures entre le sol – isolé – et la surface – à température ambiante – générant des gradients thermiques. Il en résulte des gradients de pression de vapeur d'eau qui induisent la sublimation et/ou la condensation des cristaux de neige et ainsi des flux de vapeur d'eau à travers tout le manteau. Cela se traduit par des transformations physiques des cristaux de neige dont la taille, la forme et l'agencement vont évoluer et modifier les propriétés physiques du manteau. Ces phénomènes sont englobés sous le terme de « métamorphisme de la neige ».

Les conséquences du métamorphisme sur les variables physiques de la couverture neigeuse sont multiples :

- La densité, sous l'action conjuguée du poids des couches supérieures et des transformations thermodynamiques des grains, a toujours tendance à augmenter [HERRON ET LANGWAY, 1980 ; ALLEY, 1987 ; DIBB ET FAHNESTOCK, 2004].

- La surface spécifique de la neige, en réponse à la croissance globale de ses grains entraînée par les cycles de condensation/sublimation liés au métamorphisme, décroît presque toujours avec le temps [CABANES ET AL., 2002 et 2003 ; LEGAGNEUX ET AL., 2003 et 2004]. La surface spécifique est définie comme la surface de glace accessible aux gaz par unité de masse.
- La perméabilité du manteau neigeux, qui dépend de la densité et de la taille des grains, change et modifie la vitesse des échanges entre l'atmosphère et l'air interstitiel [ALBERT ET AL., 2002].
- L'albédo, qui varie avec la taille des cristaux [WARREN, 1982], va par conséquent être modifié. Avec lui, ce sont les bilans radiatifs des surfaces enneigées et les profils de température dans l'atmosphère qui vont évoluer [BRUN ET AL., 1989].
- La conductivité thermique du manteau neigeux, qui dépend également de la densité et de l'agencement des grains [STURM ET AL., 1997], change et altère le gradient thermique dans le manteau neigeux, ainsi que les échanges thermiques sol/atmosphère.
- La convection dans l'air interstitiel du manteau, qui influe sur les échanges sol/air interstitiel/atmosphère, est déterminée par ses propriétés physiques et va donc évoluer au cours du métamorphisme [STURM ET JOHNSON, 1991].

Le métamorphisme « physique » du manteau peut également avoir des répercussions importantes sur la composition chimique de la neige. Les espèces dissoutes dans le volume des cristaux sont affectées par les cycles de condensation/sublimation de l'eau et peuvent être libérées dans l'air interstitiel du manteau ou vers l'atmosphère [DOMINE ET SHEPSON, 2002]. La réduction temporelle de la surface spécifique en réponse au métamorphisme va influencer sur la quantité de gaz traces adsorbés [HERBERT ET AL., en préparation] et sur le pouvoir catalytique du manteau neigeux. La compaction et les modifications de la morphologie des grains de neige, à travers des variations de l'albédo, peuvent altérer l'intensité des flux lumineux à l'intérieur des couches de neige [WARREN, 1982]. Ceci peut modifier la vitesse des réactions photochimiques se déroulant dans l'air interstitiel ou en surface des cristaux. Une baisse différentielle de la perméabilité et avec elle, de la convection peut isoler des couches les unes des autres et ainsi piéger durablement certaines espèces chimiques peu mobiles, qui seront plus tard lessivées avec la fonte des neiges. Inversement, des couches devenues plus perméables auront une capacité amplifiée à relarguer vers l'atmosphère des espèces produites dans le manteau. Le métamorphisme se traduit donc par de profondes transformations des échanges chimiques entre le manteau neigeux et la couche limite de l'atmosphère [DOMINE ET SHEPSON, 2002].

A plus grande échelle, si l'on s'intéresse au changement climatique, il est possible d'imaginer qu'un réchauffement de l'atmosphère, en modifiant la température de surface du sol et les quantités de précipitations, pourrait entraîner une variation des gradients de température au sein du manteau et affecter toutes ses propriétés. Si l'albédo venait à changer par exemple, il pourrait avoir un impact sur le climat à travers des rétroactions dont le signe serait à déterminer. Le changement de l'amplitude des cycles de condensation/sublimation pourrait également modifier la quantité d'espèces polluantes contenues dans le manteau et perturber leur transfert vers l'atmosphère, la biosphère ou l'hydrosphère. Ceci peut avoir des conséquences négatives en terme de pollution des écosystèmes et de bioaccumulation dans les chaînes alimentaires.

Il apparaît donc clairement que si l'on souhaite comprendre la chimie du manteau neigeux et ses interactions avec l'atmosphère, il est nécessaire d'étudier en profondeur la physique de la neige, plus particulièrement en fonction de l'intensité du métamorphisme, c'est-à-dire de l'amplitude des flux de vapeur d'eau. La surface spécifique est un paramètre qui est fortement lié aux autres variables du manteau neigeux. Cette dernière intervient dans tous les processus chimiques puisqu'elle conditionne la quantité de gaz adsorbés, la vitesse des réactions hétérogènes ou encore les flux de diffusion à travers l'interface glace/air. Quantifier et prévoir l'évolution de la surface spécifique du manteau pourrait permettre l'intégration de cette variable dans les modèles de manteau neigeux et dans les modèles couplés air/neige destinés à décrire la chimie atmosphérique et le climat des hautes latitudes. Nous verrons plus tard que la surface spécifique est couplée à d'autres variables physiques de la neige et que sa connaissance peut donc aussi nous renseigner sur de nombreux aspects de la physique du manteau neigeux.

PLAN DU MANUSCRIT

Ce travail est donc consacré à l'étude de la surface spécifique de la neige avec deux objectifs principaux qui consistent à :

- quantifier sa cinétique d'évolution ;
- proposer des paramétrisations permettant aux modèles d'évolution physique et chimique du manteau neigeux de la prendre en compte, ce qui n'a jamais été fait jusqu'ici.

Dans un premier temps sont exposées les bases nécessaires pour la compréhension des résultats de cette thèse. C'est l'objet du Chapitre 1, qui décrit successivement la structure cristalline de la glace, les modes de formation et de croissance des cristaux de neige dans les nuages, ce qu'est précisément le métamorphisme et les modifications physiques et chimiques que ce dernier entraîne au niveau du manteau neigeux. Ce chapitre

bibliographique s'achève sur la mise en évidence d'une variable centrale pour la description du manteau neigeux : la surface spécifique de la neige. Nous verrons que la compréhension, dans le détail, de son évolution au sein du manteau représente un enjeu crucial pour appréhender l'ampleur de son impact sur les autres propriétés de la neige.

La démarche qui est adoptée dans la suite du manuscrit consiste à essayer de quantifier la cinétique d'évolution de la surface spécifique au moyen d'une combinaison d'expériences de laboratoire en chambre froide et de campagnes de terrain. A ce titre, nous avons effectué un séjour d'une année complète à l'Université d'Alaska à Fairbanks, afin d'étudier l'évolution du manteau neigeux subarctique, depuis sa formation jusqu'à sa fonte. La synthèse de ces données nous a permis de proposer des paramétrisations empiriques de la surface spécifique qui peuvent être intégrées aisément dans les modèles d'évolution du manteau neigeux.

La décision d'organiser ce mémoire de thèse sous forme d'une « thèse-articles » se justifie dans un souci de valoriser temps, efforts de recherche et partage des résultats obtenus avec le reste de la communauté scientifique impliquée dans ce domaine d'étude. Les résultats expérimentaux présentés ici ont pour la plupart été produits par mon travail de thèse. Dans l'Article 2 (Chapitre 3), les données ont été obtenues conjointement avec Loïc Legagneux, alors qu'il terminait sa thèse et que je commençais la mienne. Les résultats rassemblés dans la compilation finale (Article 4) reprennent les mesures déjà présentées dans LEGAGNEUX ET AL. (2002), auxquelles s'ajoutent mes propres mesures. Un travail de thèse ne s'effectuant pas de manière isolée, j'ai bénéficié de nombreuses interactions avec plusieurs chercheurs de France et d'Alaska, qui ont eu un impact positif sur la rédaction des articles qui composent cette thèse. L'Article 2, publié dans *Journal of Applied Physics*¹, est une production conjointe de la thèse de Loïc Legagneux et de celle-ci.

¹LEGAGNEUX, L.; TAILLANDIER, A.-S. ET DOMINE, F. (2004). Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. *Journal of Applied Physics*, 95, 11, 6175-6184.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le but de ce chapitre est de donner au lecteur les éléments de base nécessaires pour appréhender le matériau neige. Les cristaux de neige étant composés d'air et de glace, la structure particulière de cette dernière est tout d'abord abordée. Après la glace brute, le mode de formation des cristaux de neige dans l'atmosphère est expliqué et illustré de clichés photographiques. Enfin, une fois déposée au sol, la neige subit des transformations connues sous le terme de métamorphisme et les modifications qu'elles entraînent sur la physique et la chimie du manteau neigeux seront détaillées dans la dernière partie de cette section.

1.1. STRUCTURE DE LA GLACE

La glace a été observée sous dix formes cristallines différentes et deux formes amorphes. Cependant, la plupart de ces structures ne sont stables que sous de très fortes pressions (> 1 ou 2 kbar) ou à très basse température. A la pression atmosphérique, seules deux formes cristallines, cubique I_c et hexagonale I_h existent. La glace cubique est une forme métastable aux conditions atmosphériques. Elle n'a été observée qu'en laboratoire et peut être obtenue par condensation de vapeur d'eau entre 135 K et 195 K environ [Honjo ET AL., 1956]. Ainsi, dans les nuages de la troposphère et pour des températures comprises entre -60 et 0 °C, c'est la glace hexagonale I_h qui est communément observée [PRUPPACHER ET KLETT, 1978]. La description qui suit est largement inspirée de thèses précédentes [SCHMITT, 1986 ; THIBERT, 1996 ; CHAIX, 1997 ; REY-HANOT, 1999 ; CABANES, 2002 ; LEGAGNEUX, 2003] et s'appuie notamment sur les travaux de HOBBS (1974).

1.1.1. STRUCTURE DE LA GLACE HEXAGONALE I_h

La glace est un solide constitué de molécules d'eau. Ces molécules, composées de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, possèdent une géométrie non linéaire et un moment dipolaire qui leur permettent de créer, en phase condensée, des liaisons hydrogènes. Ainsi chaque atome d'oxygène est relié via deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogène à quatre atomes d'hydrogène différents. Chaque molécule est donc entourée de quatre autres molécules d'eau disposées aux sommets d'un tétraèdre régulier. On dit qu'elle est en coordination tétraédrique (Figure 1.1.a). La glace est formée d'un empilement régulier de ces tétraèdres.

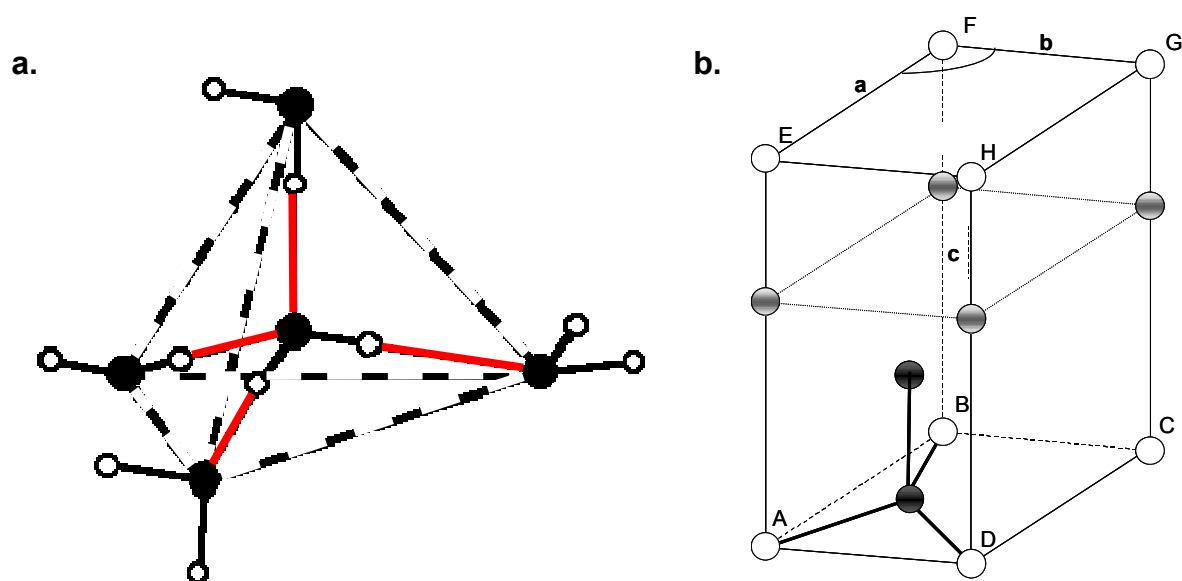


Figure 1.1 : a. Agencement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace. Les liaisons covalentes sont représentées en trait fin, les liaisons hydrogène, plus longues, en trait gras. b. Maille élémentaire de la glace I_h . Seuls les atomes d'oxygène sont représentés.

Un cristal est un solide formé par la reproduction périodique d'un motif élémentaire appelé « maille élémentaire ». Dans le cas de la glace, cette maille apparaît sur la Figure 1.1.b où on reconnaît la coordination tétraédrique formée de quatre atomes d'oxygène. Les paramètres de maille sont la longueur des côtés : $a = b = 4,50 \text{ \AA}$, $c = 7,34 \text{ \AA}$ et la valeur de l'angle EFG vaut 120° .

Pour relier cette maille élémentaire à la structure hexagonale, il suffit de représenter quelques-unes des mailles adjacentes (Figure 1.2.a). On voit alors apparaître la structure hexagonale sous la forme d'un empilement de couches de molécules d'eau perpendiculairement à l'axe c (Figure 1.2.b). Si l'on assimile les molécules à des sphères dures, il existe un empilement optimum, dit « empilement compact », pour lequel l'espace interstitiel est minimum. Cet empilement compact est caractérisé par une valeur du rapport c/a qui vaut 1,633. Dans le cas de la glace, ce rapport vaut 1,631, ce qui permet de considérer que la coordination hexagonale est parfaite et l'empilement des molécules d'eau quasi-compact. Dans cet empilement, la distance entre deux atomes d'oxygène voisins est égale, en moyenne, à $2,76 \text{ \AA}$.

La position des atomes d'hydrogène a fait l'objet de nombreuses études. Ils sont situés entre deux atomes d'oxygène et forment une liaison covalente avec l'un et une liaison hydrogène avec l'autre (Figure 1.1.a). Compte tenu de la différence d'énergie entre ces liaisons, les distances hydrogène-oxygène sont différentes et valent respectivement $0,985 \text{ \AA}$ et $1,76 \text{ \AA}$.

[Bernal et Fowler, 1933; Kuhs et Lehmann, 1986]. La Figure 1.3 indique les six arrangements spatiaux qui sont possibles autour d'un atome d'oxygène donné.

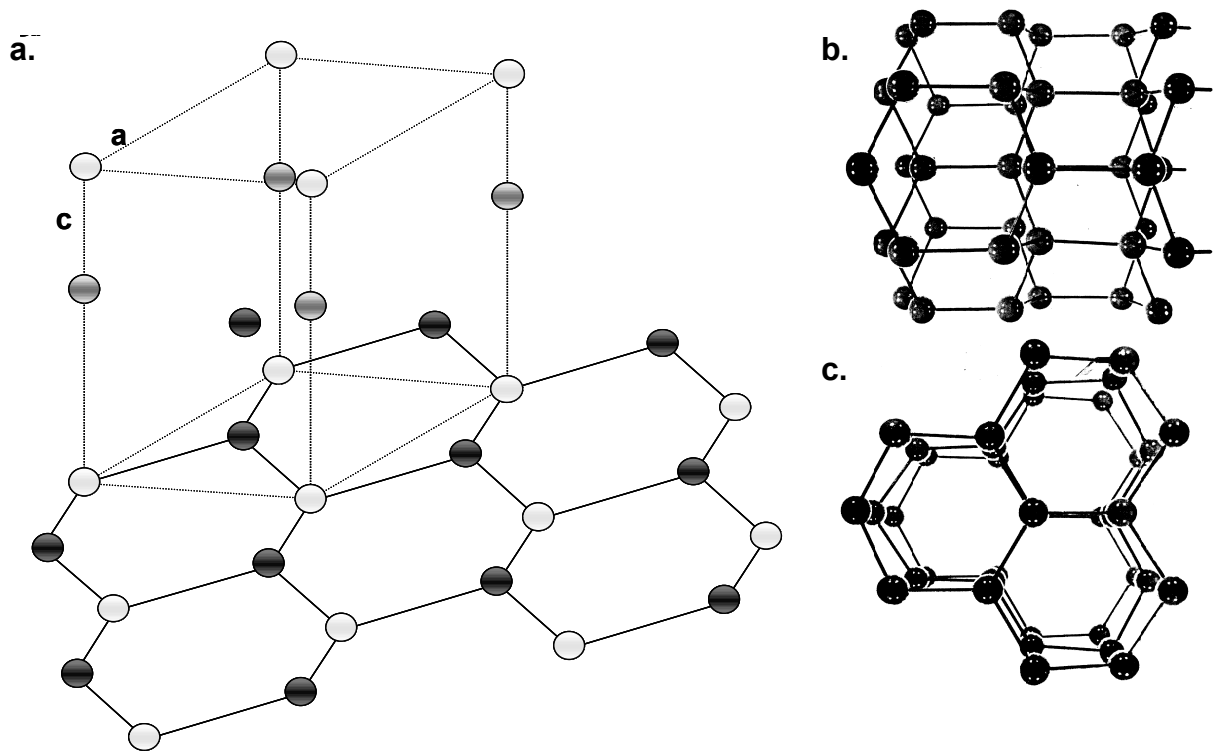


Figure 1.2 : Arrangement des atomes d'oxygène dans la structure hexagonale. a. La maille cristalline à la base de l'agencement hexagonal. b. Vue perpendiculaire à l'axe c. c. Vue parallèle à l'axe c.

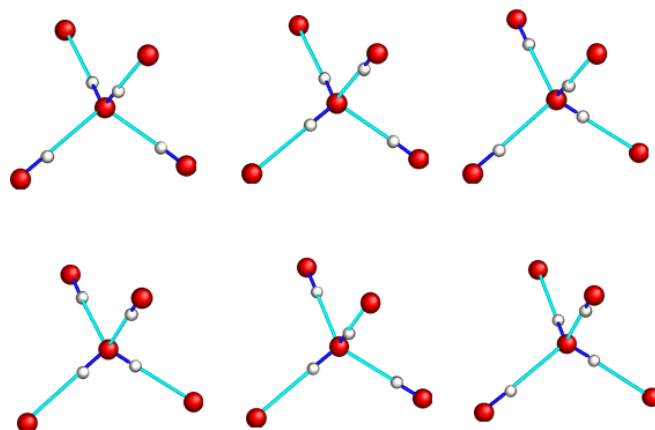


Figure 1.3 : Les six arrangements possibles des atomes d'hydrogène dans la glace I_h (d'après HOBBS, 1974).

PAULING (1935), considérant les propriétés diélectriques de la glace I_h étudiées par DEBYE (1929) proposa alors un modèle statistique plus précis de l'agencement des atomes d'hydrogène dans la glace. Ces règles sont appelées « règles de Bernal-Fowler » :

- Chaque atome d'oxygène établit une liaison covalente avec deux atomes d'hydrogène, chacun à une distance d'environ 0,95 Å, formant ainsi une molécule d'eau. Il est également lié par des liaisons hydrogène de longueur 1,8 Å à deux autres atomes d'hydrogène ;
- Chaque molécule d'eau est orientée de telle façon que ses deux hydrogènes soient dirigés approximativement vers deux des quatre oxygènes qui l'entourent dans la coordination tétraédrique ;
- Il existe un et un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène ;
- Dans des conditions ordinaires, la glace I_h peut exister dans n'importe quelle configuration ; une configuration étant définie par la distribution des atomes d'hydrogène autour des atomes d'oxygène (cf. Figure 1.3).

Cette description s'applique à la structure moyenne d'un cristal parfait, ce qui se rencontre rarement dans la nature. Un cristal de glace réel comporte en plus un ensemble de défauts dans son volume qui peuvent affecter certaines propriétés du solide, voire même sa surface.

1.1.2. DÉFAUTS DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA GLACE I_h

Deux types de défauts ont été observés dans la structure cristalline de la glace : les défauts ponctuels et les défauts étendus.

1.1.2.1. Les défauts ponctuels

Le terme « ponctuel » signifie que les défauts sont situés en des points spécifiques du cristal. Ils sont localisés sur une ou deux mailles élémentaires du réseau cristallin, bien que la déformation élastique induite puisse se propager sur de plus grandes distances. Il en existe de plusieurs types : les défauts moléculaires, ioniques et les défauts de Bjerrum [BJERRUM, 1951].

Les défauts moléculaires de la glace se caractérisent par une lacune, c'est à dire l'absence d'une molécule d'eau dans le réseau cristallin ou par la présence d'une molécule supplémentaire occupant une position interstitielle. Ces défauts peuvent être créés séparément ou simultanément lors du déplacement d'une molécule de son site normal à une position interstitielle. Les sites vacants et interstitiels sont autant de sites d'accueil pour les molécules d'eau qui peuvent diffuser dans la glace en passant d'un site à l'autre : c'est le mécanisme d'auto-diffusion. Des observations par topographie de rayons X [HONDOH ET AL.,

1987] ont révélé que le défaut ponctuel majoritaire dans la glace, pour des températures supérieures à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, est le site interstitiel et que l'auto-diffusion des molécules d'eau dans la glace est due à la migration de ces défauts à travers le réseau.

Les défauts ioniques et les défauts de Bjerrum sont la conséquence de la violation des règles de Bernal-Fowler et donc d'un certain désordre des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin de la glace. Les défauts ioniques sont des paires d'ions H_3O^+ et OH^- formées par glissement d'un proton le long d'une liaison hydrogène, par effet tunnel (Figure 1.4). Les défauts de Bjerrum apparaissent lorsqu'une molécule d'eau pivote sur elle-même formant simultanément un défaut de type L (liaison non occupée par un H) et un défaut de type D (liaison occupée par deux H). Ces défauts protoniques, une fois formés, peuvent migrer le long du réseau de liaisons hydrogène par sauts de protons.

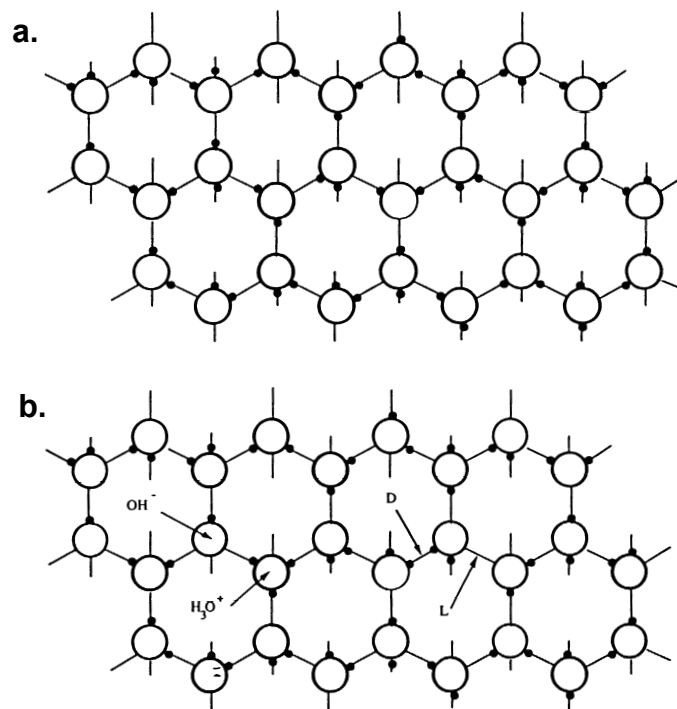


Figure 1.4 : Glace I_h . a. Structure cristalline parfaite. b. Structure avec défauts ioniques ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{OH}^-$) et de Bjerrum (L et D).

La présence de défauts dans un réseau cristallin modifie des propriétés physiques telles que la diffusion (défauts moléculaires), la conductivité électrique de la glace (défauts protoniques), ses propriétés optiques, etc. Elle introduit des contraintes locales qui s'amortissent progressivement sur les mailles voisines par relaxation élastique. La répulsion électrostatique entre deux atomes d'oxygène électronégatifs se traduit par l'allongement de la liaison O-O dans un défaut L [PLUMMER, 1992]. L'ensemble des atomes se réarrange au voisinage du défaut pour minimiser la tension et donc le surcroît d'énergie introduit par sa présence. A des températures supérieures à 100 K, la majorité des défauts ponctuels dans

la glace sont très mobiles. Ils se regroupent fréquemment afin de réduire les tensions imposées au réseau cristallin.

1.1.2.2. Les défauts étendus

- Dislocations

Les dislocations sont des lignes de défauts dans un cristal : elles apparaissent lorsqu'un plan d'atomes glisse par rapport à un autre, sous l'effet d'une force de cisaillement par exemple. La direction, le sens et l'amplitude de la translation sont caractérisés par le vecteur de Burgers, \vec{b} . Ce vecteur est représenté sur la Figure 1.5 où les agrandissements montrent l'arrangement des atomes autour de la dislocation « vis » au point B (dislocation parallèle au vecteur \vec{b}) et de la dislocation « coin » au point C (dislocation perpendiculaire au vecteur \vec{b}). En général, une ligne de dislocation possède ces deux composantes. La présence d'une dislocation implique une distorsion élastique de tout le cristal mais celle-ci est plus importante le long de la ligne de dislocation BC. Lorsqu'une dislocation se déplace le long d'un plan de glissement (en pointillés sur la Figure 1.5), les atomes au-dessus de ce plan vont être déplacés d'une distance égale au vecteur de Burgers. Dans le cas de la glace, la plupart des dislocations sont localisées dans le plan de base (0001), orthogonal à l'axe c, car il se déforme plus facilement que les autres [GLEN ET PERUTZ, 1954].

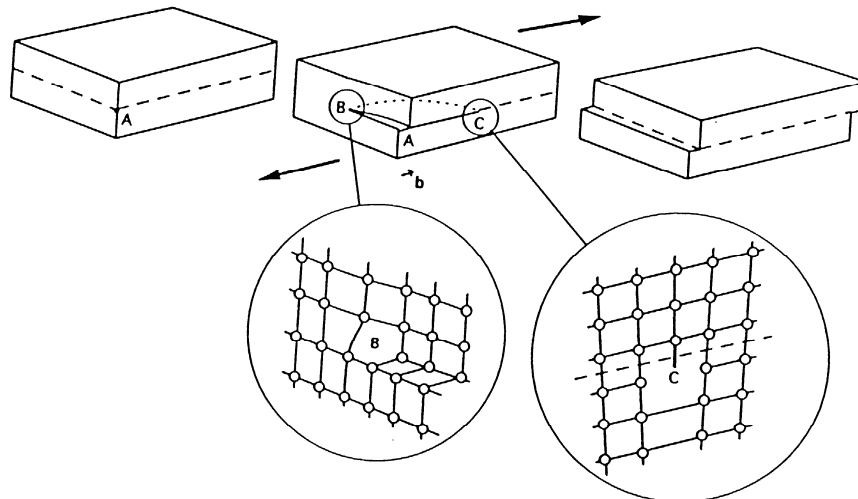


Figure 1.5 : Formation d'une ligne de dislocation (BC) sous l'effet du glissement d'un plan dans une structure cristalline. Le vecteur de Burgers \vec{b} donne la direction, le sens et l'amplitude de ce glissement (d'après PETRENKO ET WHITWORTH, 1999).

Les dislocations peuvent apparaître dans le cristal de glace pendant sa croissance, affectant ainsi la structure de tout le réseau. Par exemple, l'émergence d'une dislocation en surface d'un cristal est à l'origine d'une croissance en spirale, à partir de l'axe de la discontinuité (Figure 1.6).

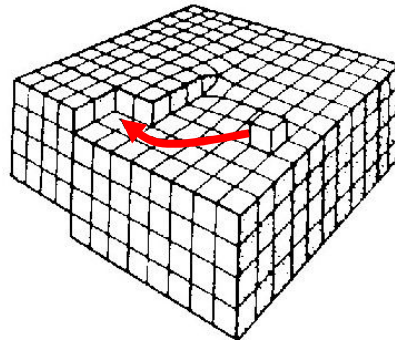


Figure 1.6 : Emergence d'une dislocation vis à la surface d'un cristal, à l'origine de la formation d'une spirale de croissance (d'après PRUPPACHER ET KLETT, 1978).

Lorsque plusieurs dislocations sont rassemblées au sein d'un même cristal, elles forment des structures appelées « sous-joints » (Figure 1.7). Ces derniers provoquent une légère désorientation du réseau. L'angle de désorientation θ dépend de l'amplitude du vecteur de Burgers des dislocations et de l'espacement entre les dislocations (D). Ces sous-joints migrent au grès du glissement des dislocations, sous une contrainte mécanique orientée, ce qui a été observé dans le cas de la glace par HIGASHI ET SAKAI en 1961.

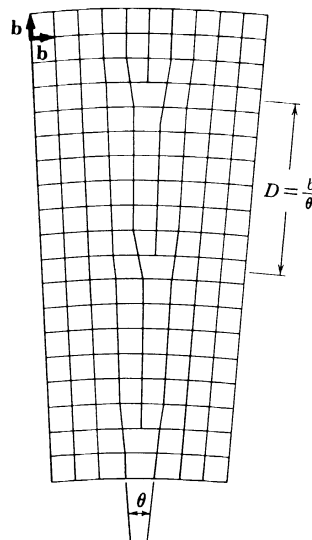
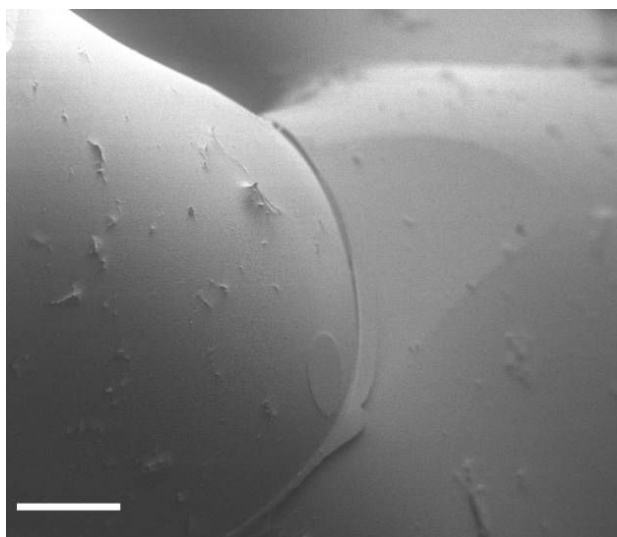


Figure 1.7 : Sous-joint d'angle θ formé par la réunion de trois dislocations régulièrement espacées d'une distance D . b représente le module du vecteur de Burgers de ces dislocations.

- Joint de grains

Très souvent, la glace est polycristalline, c'est-à-dire qu'elle est constituée de l'association de plusieurs grains monocristallins dont les axes c sont orientés différemment. On appelle « joint de grains » l'interface qui sépare deux monocristaux voisins. La présence de cette interface perturbe fortement le réseau cristallin dans les deux grains adjacents et augmente leur énergie de surface. Spontanément, ils vont chercher à minimiser cette énergie en

réduisant la surface du joint de grains. Les joints de grains sont des structures très fréquentes dans la neige du manteau neigeux (Figure 1.8). Ils se développent sous l'effet de la densification des couches de neige et augmentent leur résistance mécanique [KINGERY, 1960 ; ALLEY ET AL., 1982 ; COLBECK, 1997, 1998, 2001]. Les impuretés présentes dans la glace ont tendance à s'y concentrer : par exemple de fortes concentrations de sulfate SO_4^{2-} ont été mesurées au niveau des joints de grains dans la glace d'Antarctique [MULVANEY ET AL., 1988].



*Figure 1.8 : Joints de grains dans la neige observée au microscope électronique à balayage.
Barre d'échelle : 100 μm .*

En résumé, la glace que l'on retrouve dans la nature présente une structure hexagonale généralement associée à des défauts de son réseau cristallin. La prise en compte de ces défauts, notamment au niveau des joints de grains, est fondamentale si l'on souhaite comprendre le mécanisme d'évolution de la neige dans le manteau neigeux.

1.1.3. LA SURFACE DE LA GLACE

La caractérisation de la surface de la glace est indispensable puisqu'elle constitue l'interface entre le volume de glace et l'atmosphère et gouverne par conséquent les échanges de gaz traces avec l'air.

Il convient tout d'abord de remarquer que les molécules d'eau à la surface du cristal de glace forment moins de liaisons que dans son volume et sont donc plus sensibles à l'agitation thermique

La surface de la glace est fondamentalement hétérogène. A l'échelle macroscopique, cette hétérogénéité peut se caractériser par la présence de creux ou de cavités sur les faces cristallographiques des cristaux. A l'échelle moléculaire, on peut observer l'existence de

marches ou de pores dont la taille peut varier de 20 à 1 000 Å. Néanmoins dans le cas de la neige, la température des nuages dans lesquels elle se forme (entre 0 et -40 °C) est trop élevée pour permettre l'apparition de toute porosité. La présence de pores à la surface des cristaux de neige est donc exclue.

A ces températures atmosphériques, la surface de la glace est soumise à une augmentation graduelle du désordre qui l'éloigne progressivement de la structure hexagonale I_h . Après des séries d'expériences, Faraday postule vers 1850 l'existence d'une couche de surface aux propriétés physiques intermédiaires à celles de la glace et de l'eau pour rendre compte de l'extraordinaire propriété d'adhésion de la glace, y compris en dessous de 0 °C [HOBBS, 1974]. Faraday la nomme la couche quasi-liquide. L'existence de cette couche a été confirmée par de nombreuses observations expérimentales des propriétés de surface de la glace. MIZUNO ET HANAFUSA (1987) ont montré, par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), que l'amplitude de rotation des molécules dans la couche quasi-liquide était voisine de celle de l'eau liquide. FURUKAWA ET AL. (1987) ont révélé, par ellipsométrie, que la densité de cette couche était également voisine de celle de l'eau. PETRENKO ET WHITWORTH (1999) ont de leur côté mesuré une forte conductivité électrique, qui indique la présence de nombreux défauts ioniques et de Bjerrum. Une synthèse de ces observations a été réalisée par WETTLAUER ET DASH (2000). TOUBIN ET AL. (2001) ont plus récemment démontré, par diffusion quasi-élastique de neutrons, que le coefficient de diffusion translationnel de la couche quasi-liquide est voisin de celui de l'eau liquide.

En dépit de ces multiples travaux, les caractéristiques et la nature de cette couche quasi-liquide ne sont pas encore élucidées. La température exacte à laquelle elle apparaît est encore sujette à controverse, bien que l'essentiel des études expérimentales la situent au-dessus de -30 °C. De même, son épaisseur est très mal connue [DÖPPENSCHMIDT ET BUTT, 2000]. Il est actuellement accepté qu'elle augmente avec la température [BEAGLEHOLE ET NASON, 1980] et dépend de l'orientation cristallographique pour une température donnée.

Récemment, GIRARDET ET TOUBIN (2001) ont effectué des simulations de dynamique moléculaire afin de déterminer la structure et les propriétés dynamiques d'un film de glace. Le film de glace étudié consiste en 6 bicouches de glace « mobiles » fixées sur 2 bicouches « fixes ». La Figure 1.9 montre que le désordre qui affecte la couche de surface apparaît dès 235 K, puis qu'il se propage sur plusieurs bicouches à 270 K en supprimant totalement l'ordre cristallin initial.

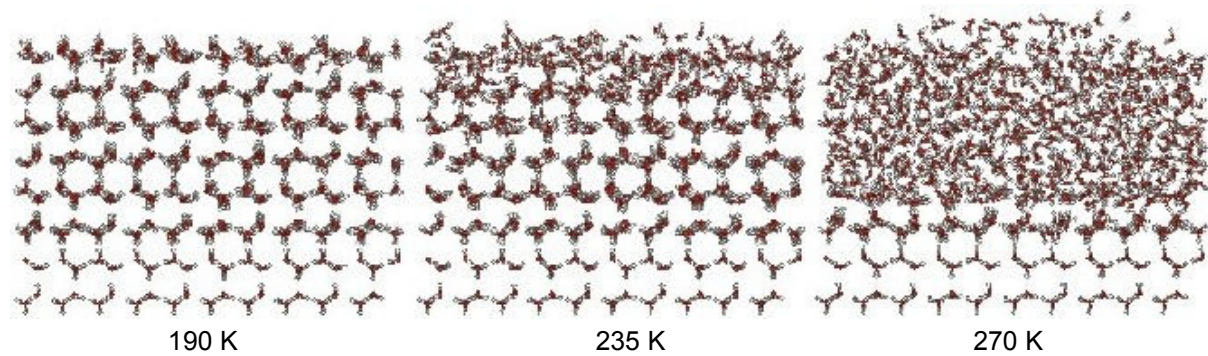


Figure 1.9 : Apparition d'une couche quasi-liquide à la surface d'un cristal de glace avec l'augmentation de la température (d'après GIRARDET ET TOUBIN, 2001). La simulation a été réalisée pour 6 bicouches mobiles disposées sur 2 bicouches fixes.

Les estimations de la température limite à laquelle apparaît cette couche varient beaucoup en fonction des techniques expérimentales utilisées. Cette forte disparité trouve peut-être partiellement son origine dans la présence d'impuretés à la surface de la glace. De telles impuretés perturberaient localement le réseau, diminuant la température d'apparition de la couche quasi-liquide et affectant les propriétés de surface de la glace, notamment dynamiques. DEMIRDJIAN ET AL. (2002) et TOUBIN ET AL. (2002) ont montré, par diffraction de neutrons, qu'un recouvrement d'une monocouche de HCl sur la glace abaisse d'environ 15 K la température d'apparition de la couche quasi-liquide. La composition chimique de la glace et en particulier la présence de gaz adsorbés en surface peut affecter significativement sa structure, ses propriétés dynamiques et donc probablement le métamorphisme de la neige à plus grande échelle.

1.2. LES CRISTAUX DE NEIGE DANS L'ATMOSPHERE : CROISSANCE ET FORMES OBSERVEES

Depuis 50 ans, de nombreuses études visant à une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des cristaux de glace ont été réalisées. Ces travaux ont surtout été le fait de météorologues qui s'intéressaient plus particulièrement à la croissance des cristaux de neige dans l'atmosphère. Les résultats qu'ils ont obtenu sont indispensables pour comprendre la forme des grains de neige telle qu'on peut l'observer lors de leur chute. Leurs conclusions ont également permis de justifier certains aspects du métamorphisme et de la morphologie des grains dans le manteau neigeux. Dans cette section, qui s'appuie sur les travaux de HOBBS (1974), REY (1986), PAHAUT ET SERGENT (1991), REY-HANOT (1999), CABANES (2002) et LEGAGNEUX (2003), le mode de formation des cristaux de neige est détaillé et leurs différentes formes en fonction de la température exposées.

1.2.1. CROISSANCE DE LA GLACE DANS LES NUAGES

Le processus de formation des cristaux de glace dans les nuages peut se décomposer en deux phases. Dans un premier temps, la « nucléation » des cristaux est liée à l'apparition, dans les nuages constitués de gouttelettes d'eau surfondue, de particules de glace. La « croissance » de ces germes se fait ensuite par transfert de vapeur d'eau.

1.2.1.1. Les nuages de la troposphère

La troposphère est la partie basse de l'atmosphère, dont l'épaisseur varie de 10 km aux pôles à 20 km à l'équateur. Dans la haute troposphère, les nuages sont sujets à des températures comprises entre -40 et -60 °C et sont, dans ces conditions, constitués uniquement de glace. La quantité de vapeur d'eau qu'ils contiennent est faible et ils ne génèrent pas de précipitation. A plus basse altitude, dans la moyenne et basse troposphère, la température des nuages est comprise entre -40 et +10 °C. Composés d'eau et de glace, ils sont dits mixtes et sont à l'origine de la majorité des précipitations que nous observons au sol sous forme de pluie, de neige et de grêle.

1.2.1.2. Les processus de nucléation

Un volume d'air amené à saturation contient une quantité maximale de vapeur d'eau (fonction de la température). Tout apport supplémentaire de vapeur se traduit théoriquement par l'apparition de la phase liquide ou solide. Lorsque ce changement de phase se déroule sans l'aide d'aucun support (liquide ou solide), on parle de nucléation homogène. Cependant, les changements de phase ne sont pas spontanés dans l'atmosphère et si la masse d'air a été préalablement débarrassée de toutes ses impuretés, de toute poussière en

suspension, la sursaturation peut atteindre 400 % avant que n'apparaisse une phase condensée. La nucléation homogène joue donc un rôle mineur dans la formation des cristaux de glace dans les nuages.

Les changements de phase sont initiés par la présence de particules appelées noyaux de condensation et noyaux glaçogènes ; on parle alors de nucléation hétérogène. Ces noyaux sont des particules d'aérosol qui servent de support à la formation des gouttelettes d'eau ou de glace. Aux températures faiblement négatives (jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), les noyaux glaçogènes ne sont pas assez nombreux pour permettre la condensation de toute la vapeur d'eau en excès. Celle-ci condense donc sous forme de gouttelettes de taille comprise entre 0,1 et $20\text{ }\mu\text{m}$ qui peuvent rester liquides à température négative dans un état métastable appelé surfusion. La surfusion est interrompue si la température devient très négative ; entre -20 et $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, les gouttelettes d'eau condensent.

1.2.1.3. L'effet Bergeron

Dans les nuages mixtes, les trois phases gazeuse, liquide et solide coexistent. Comme la pression de vapeur saturante à l'équilibre au-dessus de l'eau liquide est plus élevée qu'au-dessus de la glace, un gradient de pression de vapeur d'eau s'établit entre les gouttelettes et les cristaux de glace. Il en résulte l'évaporation des gouttelettes d'eau au profit de la recondensation sur les noyaux glaçogènes. Ce phénomène est appelé effet Bergeron [BERGERON, 1935]. Le transfert de matière des gouttelettes vers les cristaux de glace prend fin avec la précipitation des cristaux de glace ou la disparition de toutes les gouttelettes d'eau.

1.2.2. LA FORME DES CRISTAUX DE NEIGE FRAICHE

Dans la partie de la troposphère où se forment les cristaux, on a vu que les conditions de pression et de température font que seule une cristallisation de la glace I_h est possible. Cette symétrie hexagonale (Figure 1.10) se retrouve à l'échelle macroscopique dans la grande diversité de formes que présentent les cristaux arrivés au terme de leur croissance. Si l'on examine plus attentivement des échantillons de neige fraîche, il est possible de regrouper tous les types de cristaux en plusieurs grandes familles, ce qui a conduit à plusieurs travaux de classification [NAKAYA, 1954 ; MAGANO ET LEE, 1966]. Notamment la classification de KOBAYASHI (1961), qui tient compte des travaux antérieurs, est présentée dans la Figure 1.11.

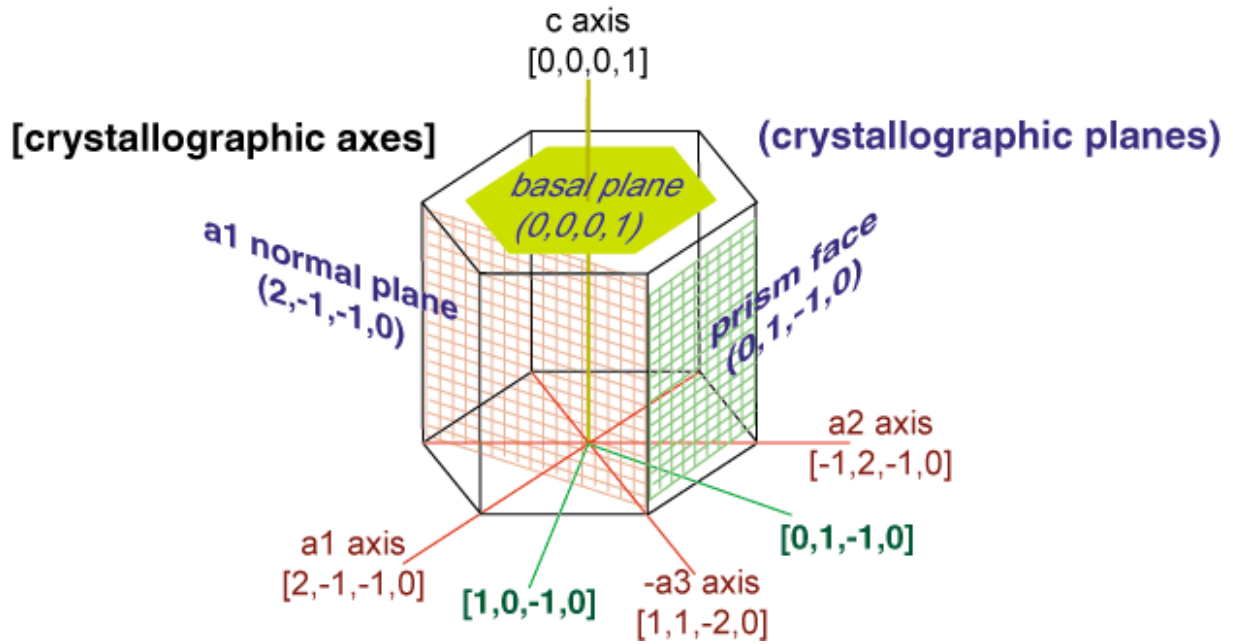


Figure 1.10 : Représentation schématique de la forme primaire des cristaux de neige : le prisme hexagonal avec deux plans de base (0001) et six faces prismatiques (10-10). D'autres faces existent mais se développent plus rarement. C'est le cas des faces pyramidales de type (10-11) et (10-12).

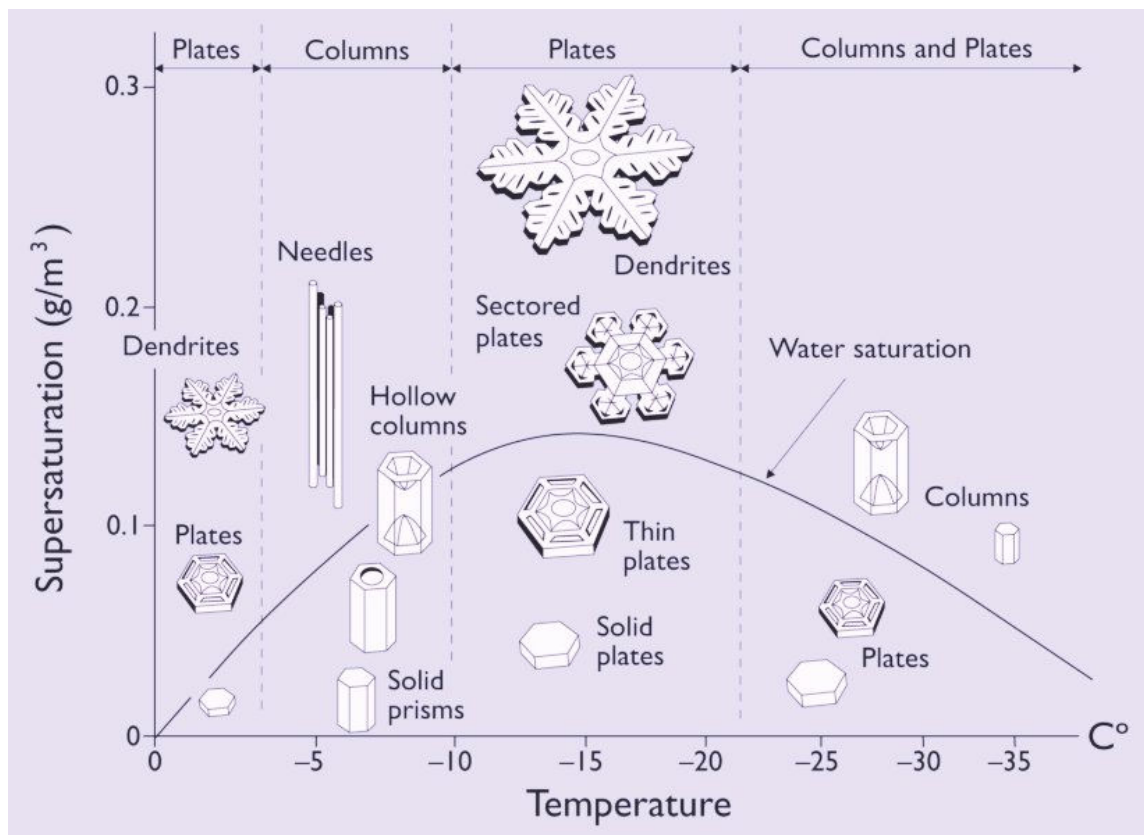


Figure 1.11 : Classification de la morphologie des cristaux en fonction de la température et de la sursaturation en eau (d'après LIBBRECHT, site web). Diagramme inspiré des travaux de KOBAYASHI (1961).

- Les monocristaux

Cette classification montre l'alternance qui existe, suivant la température, de cristaux de formes aplaties, dont le rapport des longueurs des axes cristallographiques c et a , h_c/h_a , est inférieur à 1 et de formes allongées, de rapport h_c/h_a supérieur à 1. La morphologie des cristaux change ainsi de formes aplaties à allongées à $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis passe de nouveau à des formes aplaties entre -9 et $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. En dessous de $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, la transition est moins nette que les deux précédentes et les deux formes de cristaux ont déjà été observées dans cette zone [AUFM KAMPE ET AL., 1951 ; KOBAYASHI, 1954 ; KIKUCHI ET HOGAN, 1979].

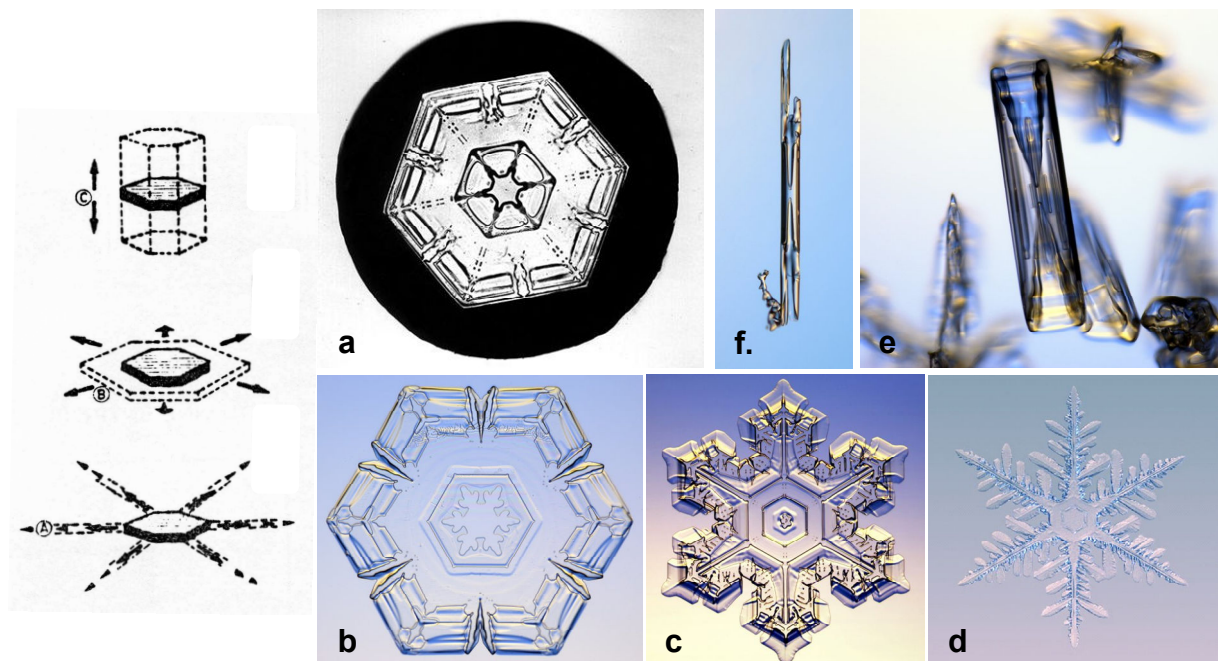


Figure 1.12 : A gauche, de haut en bas : axe privilégié lors de la croissance d'une colonne (axe c), d'une plaquette (axe b) et d'un cristal dendritique (axe a) (d'après REY, 1986). A droite : cristaux de neige observés au microscope optique. a. Plaquette simple (d'après BENTLEY, site web). b. Plaquette plus complexe. c. Etoile. d. Dendrite. e. Colonne creuse. f. Aiguille (photos b. à f. : d'après LIBBRECHT, site web).

La Figure 1.11 montre que la sursaturation joue sur la forme secondaire du cristal en complexifiant sa structure. Ainsi avec l'augmentation de la sursaturation, les prismes solides se creusent (Figure 1.12.e) les plaquettes épaisses s'affinent et se transforment en étoiles (Figure 1.12.a à c). Les formes les plus extrêmes – les aiguilles autour de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 1.12.f) et les cristaux dendritiques à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 1.12.d) – se forment à des taux d'humidité relativement élevés.

- Les cristaux givrés

La présence de gouttelettes d'eau en surfusion dans le nuage lors de la croissance des cristaux va également influencer leur morphologie. En s'impactant sur les cristaux, elles gèlent instantanément et donnent un aspect grenelé à leur surface. Si le phénomène est

limité, les cristaux demeurent reconnaissables et translucides (cristaux partiellement givrés). Si l'instabilité est forte, un givrage intense se produit dans toutes les directions autour des cristaux. Ils ne sont alors plus reconnaissables et se présentent sous la forme de grains sphériques, blancs et opaques. On parle de « neige roulée » ou de grésil (Figure 1.13).

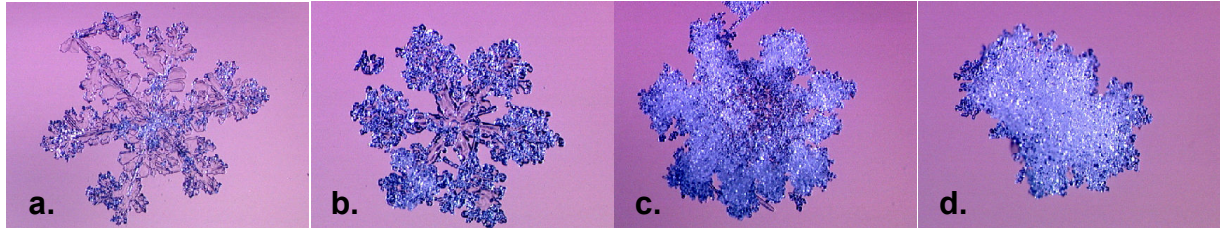


Figure 1.13 : Exemple du givrage croissant d'un cristal initialement dendritique (crédits photographiques : D. Lecorps, Centre d'Etude de la Neige, Météo France, Grenoble).
a. La particule est faiblement givrée. b. L'aspect grenelé donné par les gouttelettes surfondues en gelant à la surface du cristal est plus visible. c. Le givrage s'intensifie. d. Particule de neige roulée résultant d'un givrage soutenu.

- Les polycristaux

Les cristaux de neige illustrés par la Figure 1.12 sont monocristallins car ils sont issus de noyaux glaçogènes initiés par des aérosols. Au contraire, un cristal issu d'une gouttelette gelée, généralement polycristalline, est polycristallin et se développe dans différentes directions autour du noyau de condensation. C'est le cas par exemple des « bullet rosettes » (Figure 1.14.a), associés à des précipitations de basse température ($< -20^{\circ}\text{C}$). Ces cristaux caractérisent le « diamond dust », c'est-à-dire les précipitations de ciel clair formées par condensation directe de la vapeur d'eau, que l'on observe généralement dans les régions polaires.

- Les cristaux composites

Enfin, les cristaux composites se forment lorsqu'ils croissent dans un nuage dont les conditions de température varient. Plusieurs formes de croissance peuvent alors se succéder pour le même cristal, ce qui explique l'existence de cristaux tels que les « boutons de manchette » (Figure 1.14.c).

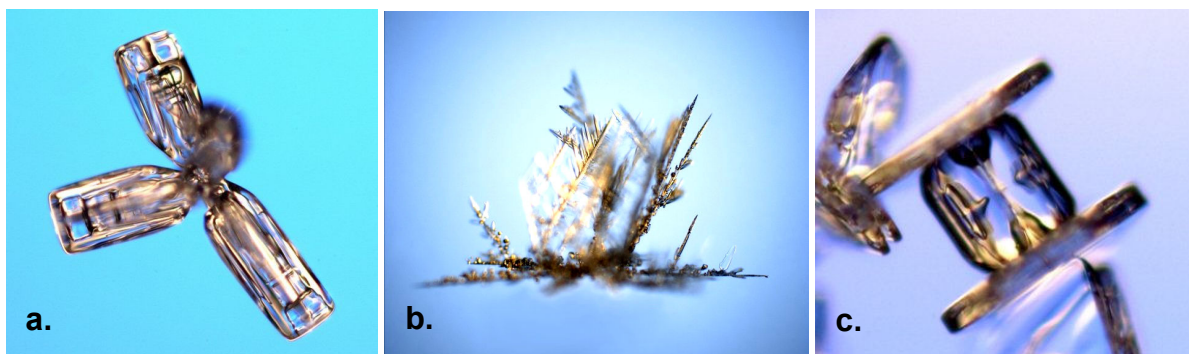


Figure 1.14 : Cristaux polycristallins et composite (d'après LIBBRECHT, site web). a. "Bullet rosette". b. Polycristal dendritique avec certaines branches dans des directions autres que dans le plan. On parle de dendrite « spatiale ». c. Bouton de manchette constitué d'une colonne dont les 2 extrémités ont commencé à se creuser et sont coiffées de 2 plaquettes.

- Les cristaux non précipités

Le givre de surface apparaît au cours d'une nuit de ciel clair, c'est le seul type de cristal qui n'est pas précipité. Il résulte de la condensation directe de vapeur d'eau atmosphérique sur une surface (neigeuse ou non) plus froide que l'air environnant par refroidissement radiatif. Le givre de surface se présente généralement sous forme de cristaux à structure foliacée ou en aiguilles avec des facettes très marquées et des angles vifs (Figure 1.15).

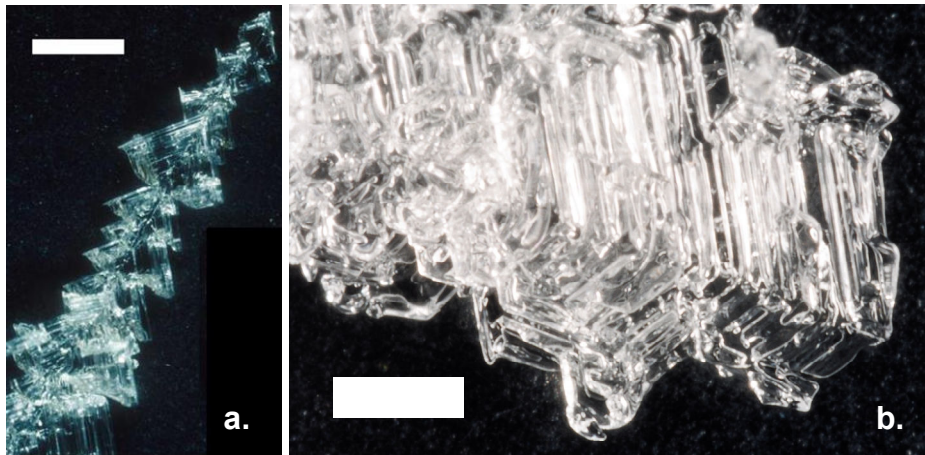


Figure 1.15 : Cristaux de givre de surface formés par condensation directe de vapeur d'eau en surface du manteau neigeux. a. En forme d'aiguille. b. Foliacé. Barres d'échelle : 1 mm.

Typiquement, la longueur des prismes et le diamètre des plaquettes sont compris entre 10 μm et 1 mm, avec toutefois un maximum qui peut atteindre quelques millimètres. Les cristaux dendritiques sont les plus gros (2 mm en moyenne) et les colonnes constituent généralement les plus petits cristaux (< 1 mm). Quant aux grains de neige roulée, ils peuvent atteindre 1 cm [PRUPPACHER ET KLETT, 1978]. Les images présentées dans ce paragraphe suggèrent également que la surface spécifique développée par les cristaux dépend fortement de leur forme. Un cristal dendritique présentant de nombreuses ramifications (Figure 1.12.d) ou un cristal recouvert de nombreuses microstructures, tel que le cristal de la Figure 1.13.d, auront en effet une surface spécifique bien plus élevée qu'une simple plaquette (Figure 1.12.a).

1.2.3. LES MECANISMES DE CROISSANCE

La forme des cristaux de neige est directement dépendante des conditions de température et d'humidité du nuage dans lequel ils se forment. Deux mécanismes principaux doivent être pris en compte pour expliquer ce phénomène : l'incorporation des molécules d'eau en surface de la glace et leur diffusion dans l'air.

1.2.3.1. Les mécanismes de surface

- Le coefficient d'accommodation de la glace

Considérons une face idéalisée composée de terrasses et de marches comme celle de la Figure 1.16. Une molécule d'eau qui frappe cette face depuis la phase vapeur s'y adsorbe. Pour participer à la croissance du cristal elle doit diffuser en surface de la glace et trouver un site qui la stabilise. Un tel site correspond à un coin dans une marche. Si elle n'en trouve pas, elle est ré-émise vers la phase vapeur par l'agitation thermique (Figure 1.16). La fraction de molécules finalement incorporée dans le cristal par rapport au nombre de molécules qui frappent la surface est appelée coefficient d'accommodation ou coefficient de condensation, α . C'est un paramètre local puisqu'il dépend de la densité de marches et de la distance de diffusion de la molécule adsorbée en surface de la glace. Les études empiriques en donnent fréquemment une valeur globale qui dépend des conditions expérimentales dans lesquelles il a été déterminé [HAYNES ET AL., 1992 ; BROWN ET AL., 1996]. Ainsi les valeurs mesurées pour α varient de 0,026 à 1 [HAYNES ET AL., 1992].

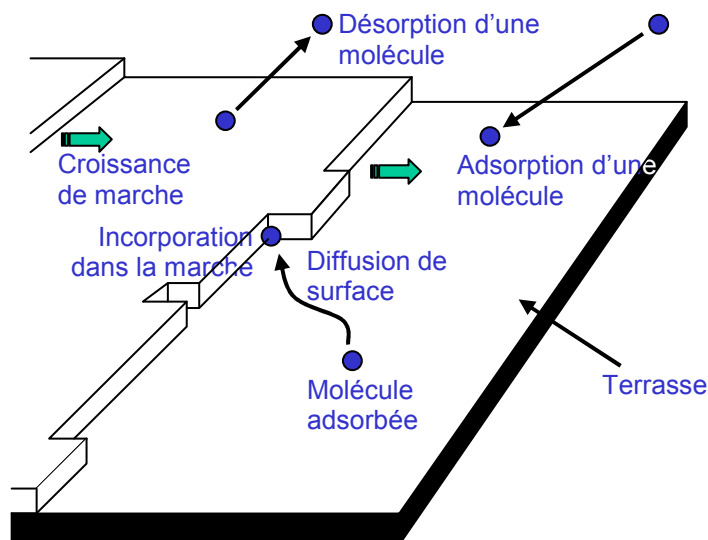


Figure 1.16 : Représentation schématique de la surface d'un cristal de glace et mécanisme de croissance par diffusion de surface des molécules d'eau.

Il existe plusieurs modèles de surface. A chacun correspond un mécanisme d'incorporation des molécules dans la structure cristalline et une expression du coefficient de condensation. Nous détaillons d'abord les principaux mécanismes, puis un modèle clef dans le cas de la glace.

- Principaux mécanismes de surface

Le modèle le plus simple est celui d'une surface rugueuse (Figure 1.17.a) sur laquelle une molécule trouve systématiquement une marche d'accueil (c'est-à-dire $\alpha = 1$). Si toutes les faces du cristal sont rugueuses, la forme du cristal doit être sphérique. Ce modèle ne permet donc pas d'expliquer la variété des formes de cristaux de neige.

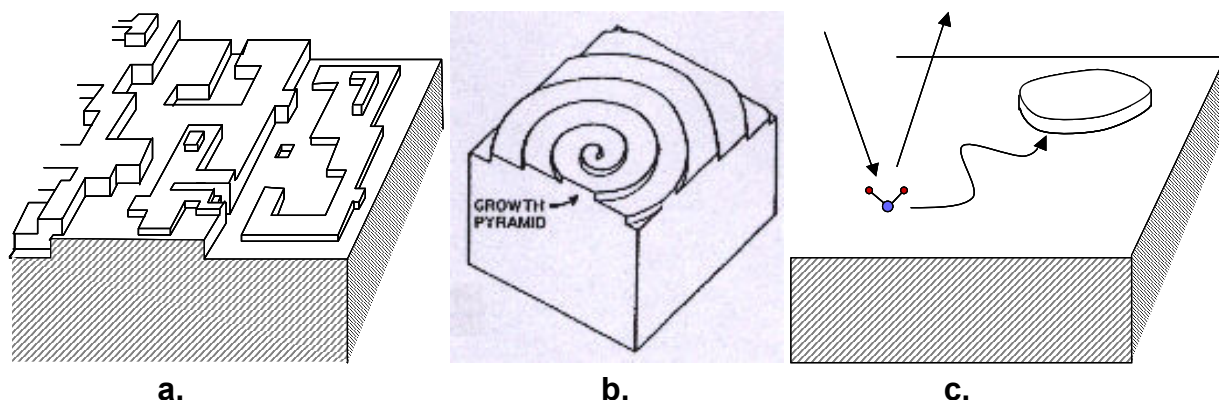


Figure 1.17 : Les trois mécanismes classiques de croissance cristalline. a. Interface rugueuse. b. Croissance en spirale par mécanisme BCF (1951) initié par des dislocations. c. Croissance par nucléation de couches.

Le modèle le plus répandu est celui de BURTON, CABRERA et FRANK (ci-après BCF, 1951), dans lequel les faces cristallines se développent continuellement grâce à des dislocations (cf. §1.1.2.2 : Les défauts étendus). Lorsqu'une dislocation émerge à la surface d'un matériau, elle génère une marche qui s'enroule en spirale et collecte les molécules d'eau adsorbées (Figure 1.17.b). Elle peut ainsi s'étendre à toute la face. Le coefficient d'accommodation augmente progressivement de 0 à 1 avec la sursaturation. Ce mécanisme a été observé pour la croissance de la glace à partir de la phase liquide par KETCHAM ET HOBBS (1968). Il a aussi été suggéré pour la croissance à partir de la phase vapeur par LAMB ET SCOTT (1972, 1974) et SEI ET GONDA (1989). A l'instar de l'interface rugueuse, ce modèle ne permet pas de justifier la forte anisotropie des cristaux de glace observés dans les nuages. En outre, la croissance de cristaux de glace a été observée en l'absence de ces dislocations [MCKNIGHT ET HALLETT, 1978 ; MIZUNI, 1978]. Ce mécanisme ne peut pas être totalement écarté, mais n'est vraisemblablement pas le mécanisme dominant dans le cas de la glace.

Enfin, de nombreuses études expliquent la croissance des cristaux de glace par le modèle de nucléation de couches [FRANK, 1949, 1982 ; KURODA ET LACMANN, 1982 ; BECKMANN ET LACMANN, 1982 ; SEI ET GONDA, 1989 ; NELSON ET KNIGHT, 1998]. Un nombre suffisant de molécules adsorbées doivent se rencontrer pour former un embryon de couche stable (Figure 1.17.c). Il existe donc une sursaturation critique en dessous de laquelle le nombre de

molécules adsorbées ne permet pas de créer un embryon suffisamment stable et au-dessus de laquelle la nucléation est initiée. Pour la plupart des matériaux, la sursaturation critique est tellement élevée que ce mécanisme ne peut être envisagé [BURTON ET AL., 1951]. Dans la glace au contraire, la couche quasi-liquide réduit considérablement la sursaturation critique et ce mécanisme devient prépondérant. LIBBRECHT (1999) et LIBBRECHT ET YU (2001) ont réalisé récemment des mesures du coefficient d'accommodation qui sont compatibles avec un mécanisme de croissance par nucléation de couches.

KURODA ET LACMANN en 1982 ont émis un modèle particulier basé sur la croissance par nucléation de couches qui justifie de façon intuitive l'enchaînement des formes primaires des flocons de neige. Sur le même schéma de croissance, NELSON ET KNIGHT (1998) ont proposé une théorie explicitant la forte anisotropie observée entre les cristaux de neige ; en revanche celle-ci ne sera pas détaillée dans ce qui suit.

- [Le modèle de KURODA ET LACMANN \(1982\)](#)

Le modèle de KURODA ET LACMANN (1982) repose sur l'apparition progressive d'une couche désordonnée en surface de la glace (Figure 1.18). A basse température, la surface est supposée lisse et la croissance par nucléation de couche se fait difficilement car la sursaturation critique est très élevée (intervalle de température III en Figure 1.18). Quand la température augmente, la surface devient rugueuse et les molécules qui frappent la surface sont facilement incorporées dans le cristal (Figure 1.18, II). Quand la température s'approche du point de fusion, la couche quasi-liquide apparaît et la nucléation de couches s'effectue à l'interface entre le solide et la couche quasi-liquide (Figure 1.18, I). La nucléation est alors facilitée par la présence de cette dernière car elle abaisse la valeur de la sursaturation critique.

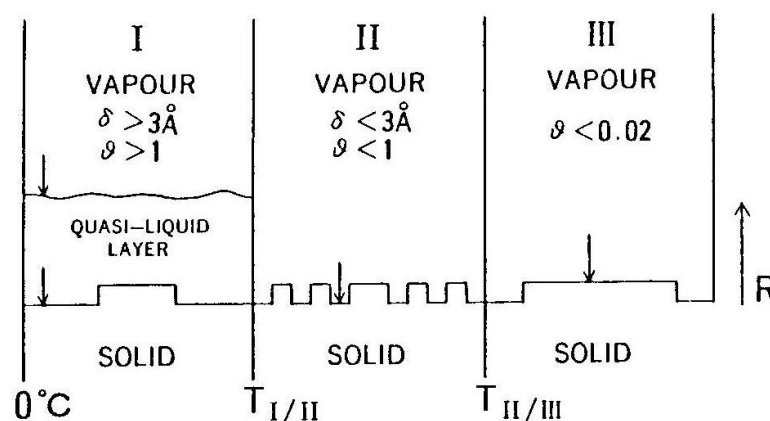


Figure 1.18 : D'après le modèle de KURODA ET LACMANN (1982), la structure de surface de la glace change deux fois avec la température. δ représente l'épaisseur de la couche quasi-liquide et θ le taux de recouvrement de la surface en molécules d'eau.

KURODA ET LACMANN ont appliqué ce mécanisme aux cristaux de glace en faisant l'hypothèse supplémentaire que la nucléation d'une nouvelle couche est facilitée sur les faces prismatiques par rapport aux faces basales du fait de la forte anisotropie de la structure moléculaire (Figure 1.2.b et c). Cette hypothèse est supposée valable à la fois pour l'interface air/glace et pour l'interface entre la glace et la couche quasi-liquide. Ainsi en associant ces deux schémas, ils parviennent à expliquer l'enchaînement de cristaux de rapport h_c/h_a supérieur et inférieur à 1 (Figure 1.19).

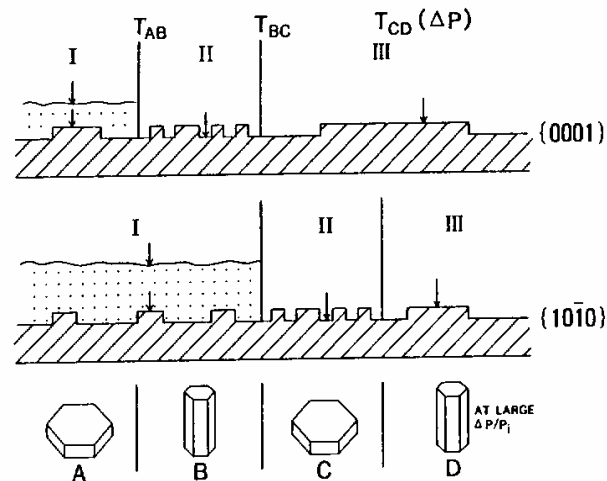


Figure 1.19 : Représentation schématique de la combinaison des cinétiques de croissance des faces basales et prismatiques en fonction de la température (d'après KURODA ET LACMANN, 1982). La structure de la surface de ces faces n'est pas la même à une température donnée, ce qui se traduit par un mécanisme et une vitesse de croissance différents sur les deux types de faces.

Bien que ce modèle ne prédise pas la température des transitions, le parallèle avec la Figure 1.11 est assez évident. Néanmoins, il ne permet pas d'interpréter la croissance de cristaux allongés observée pour des températures très basses ($< T_{CD}$ en Figure 1.19). A température plus élevée (entre T_{CD} et T_{BC} sur la Figure 1.19), l'adhésion des molécules à la surface rugueuse des faces prismatiques prévaut car la température de transition d'état de surface pour la face basale est plus haute. On obtient bien la croissance de cristaux aplatis tels que les plaquettes. Entre T_{BC} et T_{AB} , le fait que l'adhésion à une surface rugueuse soit plus facile qu'au niveau de la couche quasi-liquide explique la croissance plus rapide des faces basales. Enfin, en dessous de la température T_{AB} à laquelle la couche quasi-liquide existe sur les deux types de face, l'hypothèse de KURODA ET LACMANN favorise à nouveau la nucléation de couches pour les faces prismatiques.

Le modèle de KURODA ET LACMANN permet ainsi d'expliquer qualitativement les transitions de formes primaires observées en fonction de la température de croissance des cristaux de neige. Par contre, il ne permet pas d'interpréter les formes plus complexes comme les cristaux dendritiques.

1.2.3.2. La diffusion de vapeur d'eau

On a vu avec l'effet Bergeron que la croissance des cristaux de glace dans les nuages s'effectue par diffusion de vapeur d'eau dans l'air.

- Le champ de diffusion autour des cristaux

Compte-tenu de la densité et de la taille des cristaux par rapport aux dimensions du nuage, on peut considérer que l'influence d'un cristal sur ses voisins est négligeable. Son environnement est donc isotrope, à symétrie sphérique. Au contraire, le cristal lui n'est pas sphérique, mais prismatique à section hexagonale. Le flux de molécules qui diffusent en régime permanent vers un grain est différent en fonction des faces cristallographiques. En effet, pour un cristal aplati comme une plaquette, le champ de diffusion autour des faces prismatiques est cylindrique alors qu'il est plan pour les faces basales (Figure 1.20.a). Les molécules d'eau ne viennent que d'une direction vers les faces basales, alors qu'elles viennent de deux directions vers les faces prismatiques qui croissent donc plus vite. Pour un cristal allongé, le champ de diffusion est toujours à symétrie cylindrique pour les faces prismatiques (2D) alors qu'il est sphérique (3D) pour les faces basales qui croissent cette fois plus vite (Figure 1.20.b). Le calcul du champ de diffusion des molécules de vapeur dans les trois géométries, plane, cylindrique et sphérique, justifie ce résultat (voir Annexe E dans LEGAGNEUX, 2003).

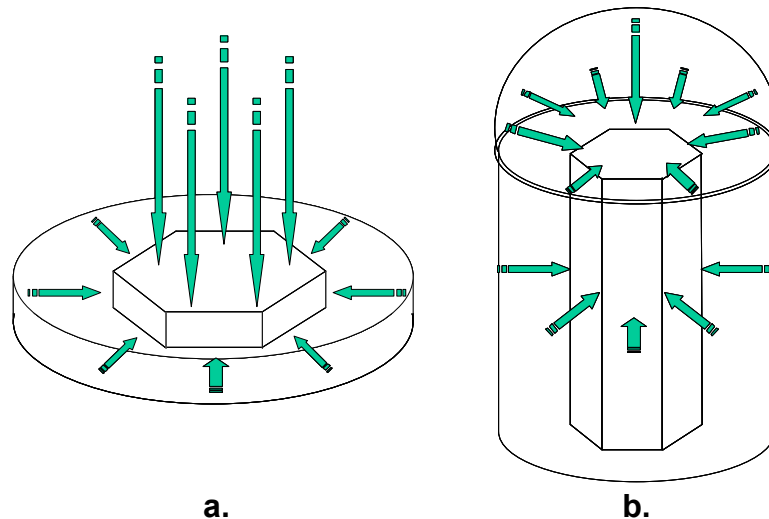


Figure 1.20 : Le champ de diffusion des molécules de vapeur d'eau a. Autour d'un cristal de rapport $h_c/h_a < 1$. Le champ de diffusion est plan vers les faces basales et 2D vers les faces prismatiques. b. Pour un cristal de rapport $h_c/h_a > 1$, le champ de diffusion est toujours 2D pour les faces prismatiques et 3D vers les faces basales (d'après LEGAGNEUX, 2003).

La diffusion accentue ainsi l'anisotropie des cristaux [KURODA ET LACMANN, 1982]. Ce résultat a par ailleurs été confirmé par des expériences de croissance sous vide d'air

[BECKMANN ET LACMANN, 1982]. Dans ces conditions en effet, la diffusion n'étant plus limitée, toutes les faces croissent uniformément et les cristaux obtenus sont des prismes hexagonaux de rapport h_c/h_a voisin de 1.

- L'instabilité de Mullins-Sekerka

Le phénomène de diffusion permet aussi d'expliquer l'existence de dendrites aux fortes sursaturations. Le principe repose sur l'augmentation des gradients de pression de vapeur d'eau avec la sursaturation et le resserrement des isobares autour des cristaux (Figure 1.21.a). Dans le cas des cristaux dendritiques, le cristal croît initialement sous la forme d'une plaquette. Les coins de celle-ci pénètrent plus loin dans le champ de pression et sont soumis à des sursaturations plus fortes que le centre de ses faces (Figure 1.21.b). Ils croissent donc plus vite, pénétrant plus avant dans le champ de diffusion (Figure 1.21.c) et développent des excroissances en direction des zones à plus forte sursaturation. Les angles du cristal de départ donnent naissance à des « branches » qui engendrent de nouvelles ramifications dans toutes les directions du champ de diffusion : c'est l'instabilité de Mullins-Sekerka [MULLINS ET SEKERKA, 1963]. En raison des fortes sursaturations requises, les cristaux dendritiques croissent préférentiellement autour de -12 °C car c'est à cette température que la différence de pression de vapeur saturante entre la glace et l'eau est maximale.

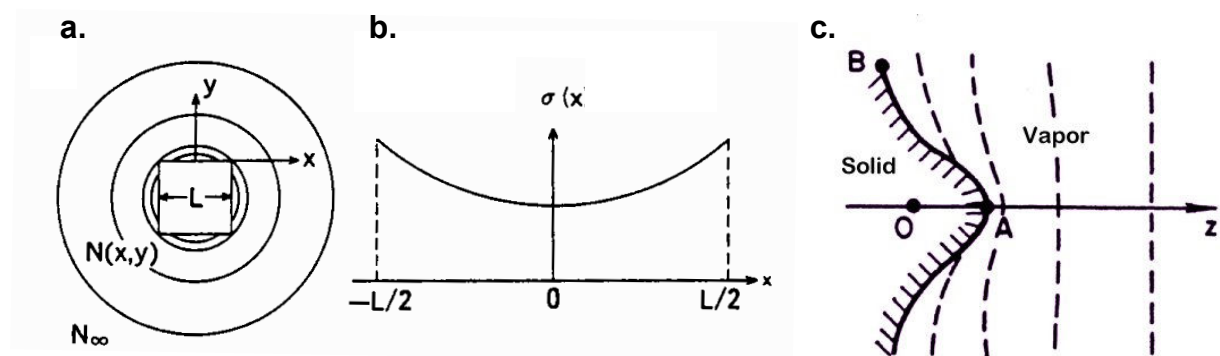


Figure 1.21 : a. Courbes d'égalité de pression en périphérie d'un cristal quelconque. b. Profil hétérogène de la sursaturation ($\sigma(x)$) sur une facette de ce cristal. c. Avancée de la pointe d'un cristal dans le champ de diffusion en vertu de l'instabilité de Mullins-Sekerka.

Les processus moléculaires à la surface des cristaux sont donc à l'origine de leur forme primaire, de rapport h_c/h_a inférieur ou supérieur à l'unité alors que la diffusion de vapeur d'eau amplifie l'anisotropie de forme des cristaux de glace et explique l'existence des dendrites.

1.3. LES TRANSFORMATIONS DE LA NEIGE AU SOL : LE METAMORPHISME

La neige est en perpétuelle évolution. De façon générale, le métamorphisme de la neige est défini comme toutes les modifications, physiques et/ou chimiques, subies par les cristaux de glace une fois déposés au sol, sous l'effet des conditions climatologiques externes. A plus grande échelle, le métamorphisme englobe également les changements des propriétés physiques du manteau neigeux, telles que densité, conductivité thermique, perméabilité ou transmission de la lumière, induits par l'évolution de ses grains de neige.

Dans cette partie, sont exposés dans un premier temps les effets du métamorphisme au niveau des grains de neige, puis les différents types de manteaux neigeux résultant du métamorphisme.

1.3.1. DIFFERENTS TYPES DE METAMORPHISME

Une fois au sol, la neige ne cesse d'évoluer. Les cristaux subissent d'abord des transformations mécaniques sous l'effet du vent et du poids des couches supérieures. On appelle particules reconnaissables les cristaux ainsi obtenus car il est encore possible d'identifier leur forme initiale. Ensuite en l'absence d'eau liquide, les transformations morphologiques subies par les cristaux de neige sont englobées sous le terme de métamorphisme de neige sèche. Deux types de mécanismes peuvent alors être observés :

- **Le métamorphisme isotherme** se produit lorsque le gradient de température au sein du manteau neigeux est négligeable et correspond à un régime de très faibles sursaturations. Il se rencontre principalement dans les manteaux neigeux épais, qui minimisent les gradients thermiques ou lors de conditions atmosphériques stables, quand la température reste proche de 0 °C. Ce métamorphisme entraîne principalement une densification de la neige et un arrondissement des grains.
- **Le métamorphisme de gradient** est impliqué lorsque le manteau neigeux est soumis à des inégalités de température entre le sol, isolé, et la surface, en contact avec l'atmosphère. L'existence d'un tel gradient de température est à l'origine de gradients de pression de vapeur d'eau qui induisent des flux de vapeur d'eau à travers tout le manteau. Ce type de métamorphisme correspond à un régime de sursaturations moyennes à fortes. Les grains prennent alors un caractère anguleux (apparition de faces planes). Si le gradient est suffisamment fort, on observe la formation de cristaux creux et striés, en forme de gobelets, d'où leur dénomination. On parle également de « givre de profondeur » et c'est le terme qui sera utilisé dans la suite de ce manuscrit. En fonction des gradients thermiques observés, la neige est aussi caractérisée par une cohésion de

plus en plus faible, avec des conséquences directes sur la stabilité mécanique de tout le manteau neigeux (avalanches).

Lorsque le manteau neigeux contient de l'eau liquide (provenant de la fonte ou de précipitations liquides), on parle alors de métamorphisme de fonte ou de neige humide. Lorsque l'eau liquide apparaît, elle se localise aux points de contact des grains ainsi que dans les zones concaves sous forme de films. Suite à un regel, une solidification se produit dans ces zones et renforce la cohésion de la couche. La chaleur de solidification dégagée provoque la fusion des petits grains environnants. Ainsi, ces derniers disparaissent au profit des plus gros qui croissent et s'arrondissent. On parle souvent d'une neige de type « neige de printemps ». Ce type particulier de métamorphisme ne sera pas abordé plus avant dans ce manuscrit.

Nous avons vu précédemment que dans les nuages, les fortes sursaturations observées étaient à l'origine de la diversité des formes des cristaux de neige. Dans le cas du métamorphisme de neige sèche, il apparaît aussi que la sursaturation joue un rôle important en contrôlant cette fois la forme finale des grains. Après quelques rappels sur les principales lois thermodynamiques régissant le métamorphisme de neige sèche, ses conséquences sur la forme des cristaux seront détaillées en fonction du degré de la sursaturation.

1.3.2. BREF RAPPEL DE THERMODYNAMIQUE

Les processus thermodynamiques sont une conséquence de l'état hors-équilibre du manteau neigeux. Le métamorphisme de neige sèche est dû à des flux de matière qui s'effectuent par diffusion de vapeur d'eau dans l'air. Ce transport est initié par des gradients de pression de vapeur saturante, issus de l'existence de gradients de rayons de courbure entre grains et de gradients de température entre grains et entre couches. Ces deux phénomènes sont décrits respectivement par les lois de Kelvin et de Clapeyron.

1.3.2.1. Effets de la courbure des cristaux : équation de Kelvin

A l'échelle du cristal, les transferts de vapeur d'eau résultent de la loi de Kelvin qui donne l'expression de la pression de vapeur saturante P_{sat} au-dessus d'une surface de glace en fonction de son rayon de courbure R_c , à température constante T :

$$P_{sat}(T, R_c) = P_{sat}(T, R_\infty) \exp \left[-\frac{2\gamma V_m}{RT} \times \frac{1}{R_c} \right] \quad (1.1)$$

où $P_{sat}(T, R_\infty)$ est la pression de vapeur saturante au-dessus d'une surface plane et γ et V_m sont respectivement la tension de surface et le volume molaire de la glace ($\gamma = 0,109 \text{ J.m}^{-2}$ [PRUPPACHER ET KLETT, 1998]). $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. La

pression de vapeur saturante est donc une fonction décroissante du rayon de courbure des grains et les échanges de matières vont avoir lieu des zones convexes vers les zones concaves, comme illustré par la Figure 1.22.

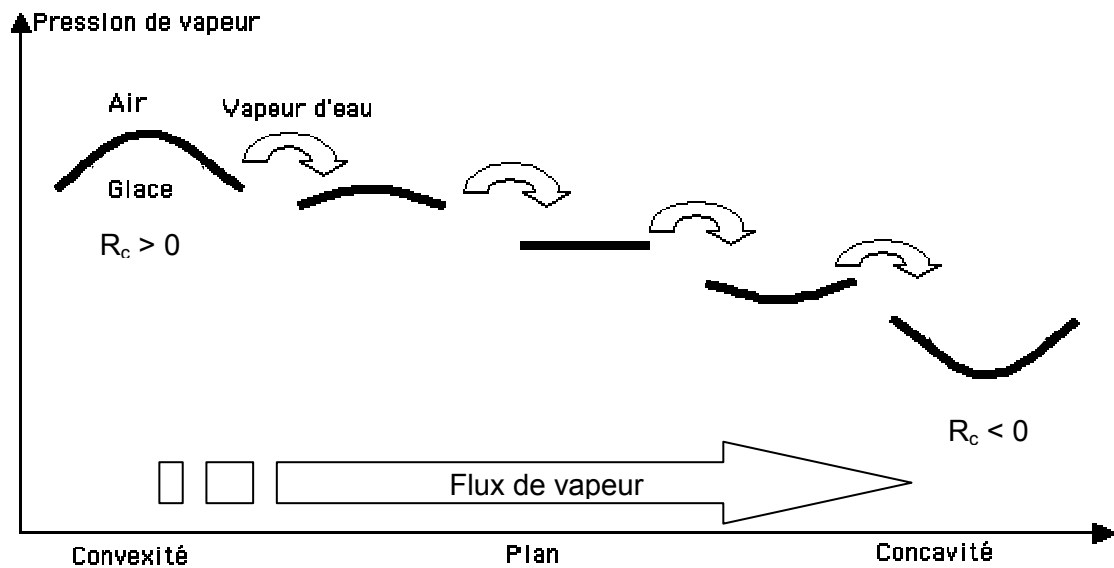


Figure 1.22 : Flux de vapeur d'eau à température constante : les zones convexes se subliment au profit des zones concaves qui se remplissent, suivant la loi de Kelvin.

Ainsi, à température constante, une surface à rayon de courbure faible et positif telle que les ramifications de dendrites va se sublimer au profit des surfaces concaves ($R_c < 0$). Ce processus tend à faire disparaître les angles vifs et les pointes, à lisser les contours et à combler les creux.

1.3.2.2. Effets des gradients de température : équation de Clapeyron

Le manteau neigeux naturel est soumis à des échanges d'énergie avec le sol et l'atmosphère par conduction, convection, rayonnement et flux de chaleur latente. Le flux géothermique « réchauffe » en permanence la base de la couverture neigeuse et maintient la température à 0 °C dans les régions où le sol ne gèle pas. Les conditions atmosphériques déterminent la température de surface du manteau qui est soumise par conséquent à de fortes variations, d'où des flux verticaux ascendants de matière par diffusion de la vapeur d'eau depuis les zones chaudes vers les zones froides. Ceci est aussi valable au niveau du grain de neige dont le sommet, localement plus chaud, sublime au profit de la base, plus froide, du grain positionné immédiatement au-dessus de lui. L'équation de Clapeyron permet de déterminer la pression de vapeur saturante au-dessus d'une surface de glace plane en fonction de la température T :

$$P_{sat}(T) = P_{sat}(T_0) \exp \left[-\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1.2)$$

où $L \approx 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est la chaleur latente de sublimation de la glace. La pression de vapeur saturante croît ainsi exponentiellement avec la température.

Plus les gradients sont forts et plus le transport de vapeur d'eau est important et par conséquent plus le métamorphisme est rapide. La Figure 1.23 compare les effets sur la pression de vapeur saturante, d'une différence de rayon de courbure R_c ou de température ΔT entre deux grains distants de 1mm. L'effet de la courbure a été calculé à la température T_0 entre une surface plane et une surface convexe de rayon R_c , celui de la température entre deux surfaces planes de températures T_0 et $(T_0 + \Delta T)$.

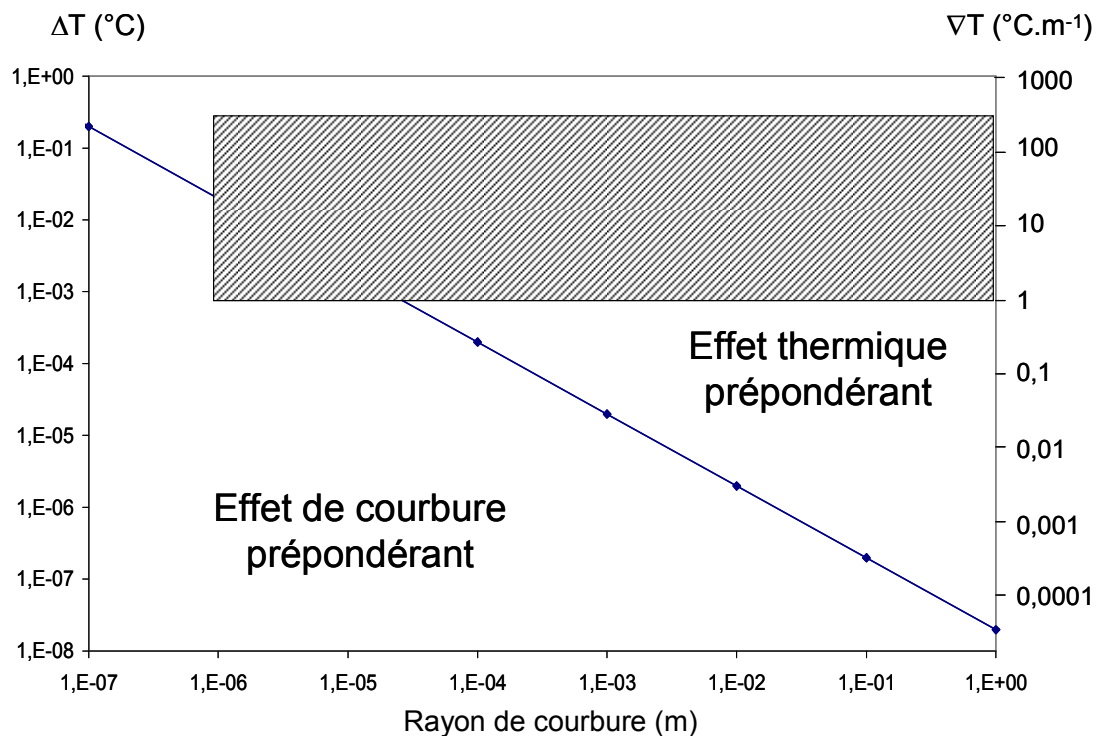


Figure 1.23 : Comparaison des effets sur la pression de vapeur saturante d'une différence de rayons de courbure R_c et d'une différence de température ΔT entre 2 grains. La droite représente le lieu des points (R_c, T) pour lesquels la variation de la pression est identique dans les 2 cas. La zone hachurée représente les conditions généralement rencontrées dans le manteau neigeux. Le gradient de température ∇T correspond à ΔT pour une distance de 1 mm entre 2 grains (d'après LEGAGNEUX, 2003).

La droite de la Figure 1.23 représente le lieu des points $(R_c, \Delta T)$ pour lesquels ces différences de pression de vapeur saturante sont identiques. La partie grisée correspond aux conditions observées généralement dans le manteau neigeux, c'est-à-dire des rayons de courbure compris entre $1 \mu\text{m}$ et l'infini et des gradients de température compris entre 1 et

quelques centaines de degrés par mètre. Dans ces conditions, on constate que les gradients thermiques produisent généralement des écarts de pression de vapeur saturante plus importants que les gradients de courbure.

Ceci n'exclut pas que des températures particulièrement stables, avec des écarts thermiques faibles entre la base et la surface du manteau neigeux, puissent conduire à un métamorphisme essentiellement gouverné par les hétérogénéités de courbure. Ces conditions se rencontrent assez souvent dans les régions tempérées, là où la température hivernale est proche de 0 °C. Ces régions connaissent de surcroît des taux de précipitations plus forts, donc des manteaux neigeux épais qui atténuent l'ampleur des gradients thermiques. Les gradients de vapeur dans ce cas peuvent être très faibles et imposent un rythme d'évolution extrêmement lent [COLBECK, 1980, 1982]. En revanche, les structures fines susceptibles d'évoluer sous l'effet prédominant des gradients de courbure se trouvent dans les couches superficielles de neige fraîche. En zones tempérées, ces couches précisément peuvent évoluer plus rapidement car elles sont particulièrement sensibles aux fluctuations thermiques journalières de l'atmosphère, induisant des gradients de température transitoires au sommet du manteau. A l'opposé, dans les régions arctiques, la différence de température existant entre le sol et l'atmosphère est suffisante pour générer de forts gradients thermiques et les fluctuations thermiques temporelles ont un impact relativement moindre.

Nous allons maintenant nous intéresser aux transformations morphologiques résultant du métamorphisme de neige sèche et aux mécanismes qui les gouvernent.

1.3.3. LE METAMORPHISME DE NEIGE SECHE

C'est l'intensité de la sursaturation, notamment à travers la valeur du gradient thermique dans le manteau neigeux, qui est le moteur de l'évolution de la forme des cristaux de neige. Cependant, les gradients de température génèrent des flux de vapeur d'eau d'autant plus importants que la température est élevée, car d'après la loi de Clapeyron (1.2), la pression de vapeur saturante augmente exponentiellement avec la température. La pression de vapeur saturante vaut par exemple 402 Pa à -5 °C et 38 Pa à -30 °C [PRUPPACHER ET KLETT, 1978]. Pour un même gradient de température, les flux de vapeur sont donc 10 fois plus importants à -5 °C qu'à -30 °C. Il est donc plus juste de définir l'intensité du métamorphisme à travers la force des quantités de vapeur d'eau remobilisées, plutôt qu'en fonction du gradient de température, notion à prendre avec plus de prudence.

En utilisant les connaissances existantes sur la croissance des cristaux de glace, il est possible de relier sursaturation, et donc intensité du métamorphisme, à la forme des grains de neige.

1.3.3.1. Sublimation et sursaturation très faible : grains arrondis

Lorsque la saturation est négative, le grain sublime. NELSON (1998) a décrit le processus de sublimation. Les molécules situées aux angles sont plus faiblement liées au cristal que les molécules situées au centre des faces et sont donc les premières à partir en phase vapeur (Figure 1.24.a). Ce phénomène se traduit par la formation de deux marches qui se décomposent progressivement. La sublimation est donc initiée aux angles et l'arrondissement qui en découle s'étend à toute la face cristalline. Comme la sous-saturation est plus faible au centre des faces (Figure 1.24), la sublimation y est ralentie. La forme d'un cristal qui sublime est déterminée par le champ de pression autour du cristal et donc par la diffusion. Le cristal prend une forme arrondie. Ce phénomène a été observé pour la neige naturelle, par sublimation sous l'effet de gradients de température [COLBECK, 1986], mais également en conditions isothermes [NELSON, 1998].

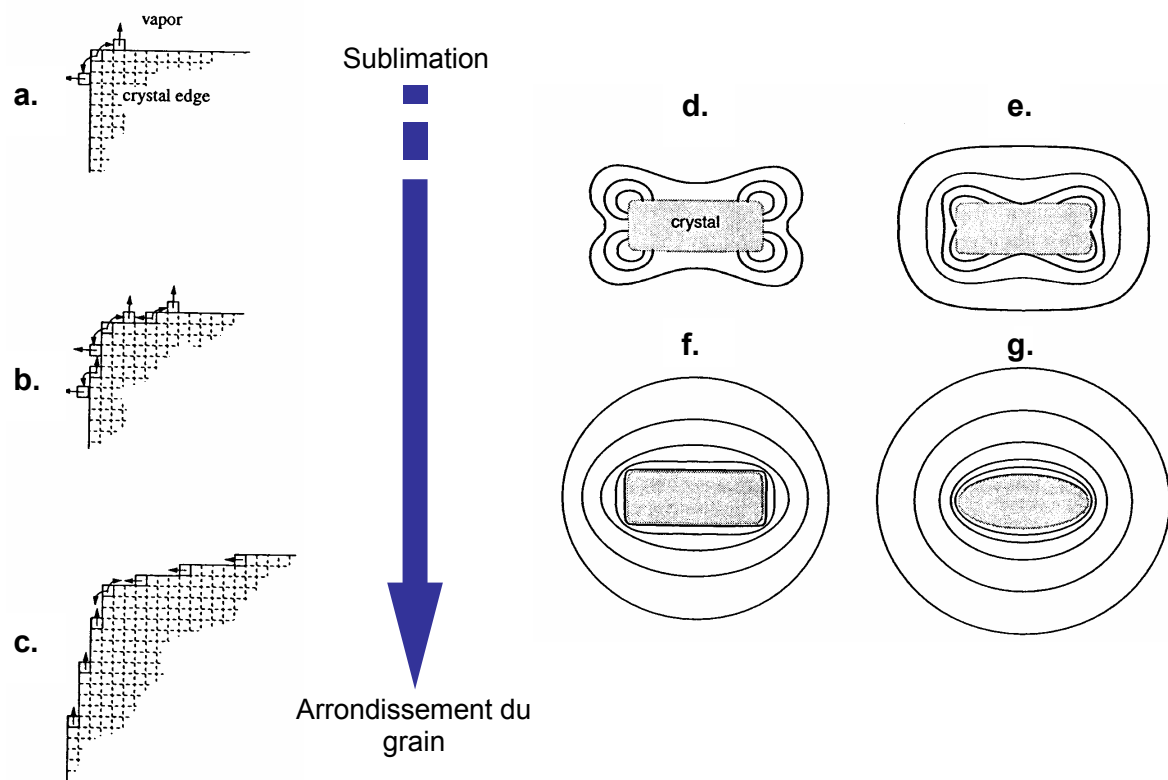


Figure 1.24 : Mécanisme de sublimation d'un cristal de glace (d'après NELSON, 1998). a. Création de marches aux angles du cristal. b. Propagation des marches vers le centre des faces. c. Ralentissement de la sublimation vers le centre des faces en réponse à une sous-saturation plus faible, comme illustré en d. et e. Le champ de diffusion tend ensuite à s'uniformiser avec l'arrondissement du grain (f. et g.).

En l'absence de gradients de température, le métamorphisme de neige sèche est gouverné par les gradients de rayon de courbure. En vertu de la loi de Kelvin (1.1), les zones convexes se subliment au profit des zones concaves qui se comblent et les grains de neige tendent également à s'arrondir.

LEGAGNEUX ET AL. (2003) et DOMINE ET AL. (2003) ont observé par microscopie électronique à balayage (MEB) les modifications morphologiques d'échantillons de neige soumis en chambre froide pendant plusieurs semaines à des conditions isothermes en système fermé. Trois études ont été menées : une à la température de -4°C (Figure 1.25) et les deux autres à -15°C , dans des conditions expérimentales comparables. Dans les trois cas, l'arrondissement des structures est visible dès les premiers jours d'évolution (Figure 1.25.b). L'arrondissement s'étend progressivement à des structures de plus en plus grosses et des joints de grains de plus en plus larges se forment (Figure 1.25.c). Ce phénomène est plus rapide à -4°C qu'à -15°C car la pression de vapeur saturante et donc les flux de vapeur d'eau, augmentent avec la température. Ainsi, la morphologie des grains est comparable après 5 et 34 jours d'évolution à -4°C et -15°C respectivement. Les grains semblent tendre asymptotiquement vers une forme d'équilibre arrondie, aussi bien à -4°C qu'à -15°C .

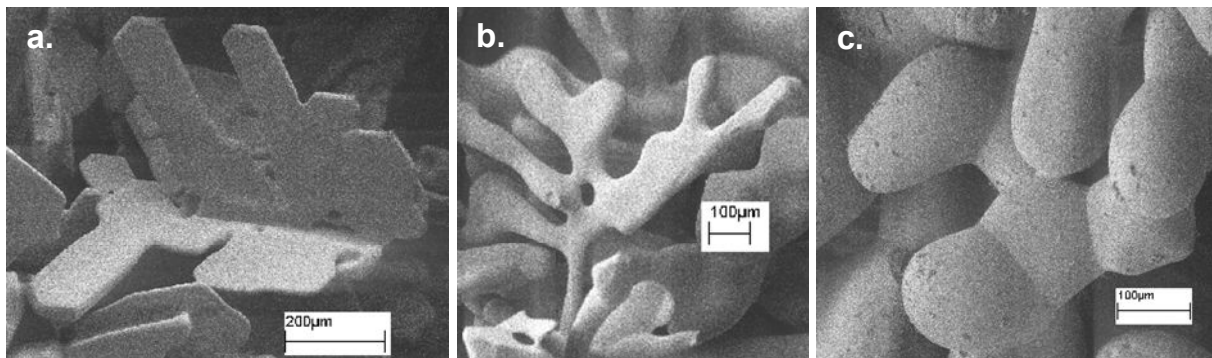


Figure 1.25 : Evolution de la morphologie d'un échantillon de neige soumis à des conditions isothermes à -4°C en chambre froide (observations au MEB). a. Neige fraîche. b. Après 5 jours. c. Après 28 jours d'évolution (d'après DOMINE ET AL., 2003).

1.3.3.2. Faible sursaturation : facettes à bords émoussés

Comme illustré en Figure 1.26, un grain sursaturé va croître par nucléation de marches à proximité des angles [FRANK, 1982 ; NELSON ET KNIGHT, 1998]. A faible sursaturation, cette nucléation est très difficile et la croissance du cristal est lente. De plus, si la sursaturation est très faible, les angles à forte courbure peuvent être sous-saturés en vertu de la loi de Kelvin (1.1) et se sublimer, donc s'arrondir. Des faces planes coexistent alors avec des angles ronds, comme observé par KELLER ET AL. (1980), COLBECK (1983b) et NELSON ET KNIGHT (1998). En terme d'intensité, on parlera d'un métamorphisme faible, c'est-à-dire qui remobilise des quantités de vapeur d'eau peu importantes.

DOMINE ET AL. (2003) ont étudié les modifications morphologiques de neiges naturelles du manteau neigeux alpin, lequel est soumis à des conditions très variables de gradients de température. Pour cela, ils ont suivi l'évolution d'une couche de neige unique de 23 cm

d'épaisseur, formée lors d'une chute de neige continue de 10 heures. Ils ont pu observer les effets du métamorphisme de neige sèche sous faible et forte sursaturation.

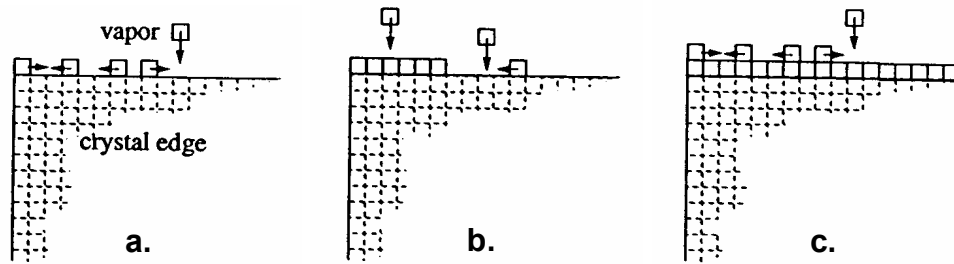


Figure 1.26 : Croissance des cristaux par nucléation de marches (d'après NELSON, 1998).
a. Nucléation d'une couche à un angle. b. Remplissage de la couche avec de nouvelles molécules adsorbées. c. Nucléation d'une nouvelle marche.

Ils ont examiné la partie inférieure de cette couche, située 20 cm sous la surface et soumise à un gradient de température modéré dû aux cycles de température journaliers. En réponse à ces conditions fluctuantes, les cristaux ont probablement subi des cycles de sublimation/condensation. DOMINE ET AL. (2003) notent la disparition des plus petits grains due aux épisodes de sublimation et l'augmentation progressive de la taille moyenne des autres grains en 6 jours, à un rythme modéré. Les joints de grains se sont développés, les angles se sont arrondis mais les faces sont restées planes (Figure 1.27). Ces transformations sont compatibles avec les théories du métamorphisme pour des vitesses de croissance moyennes.

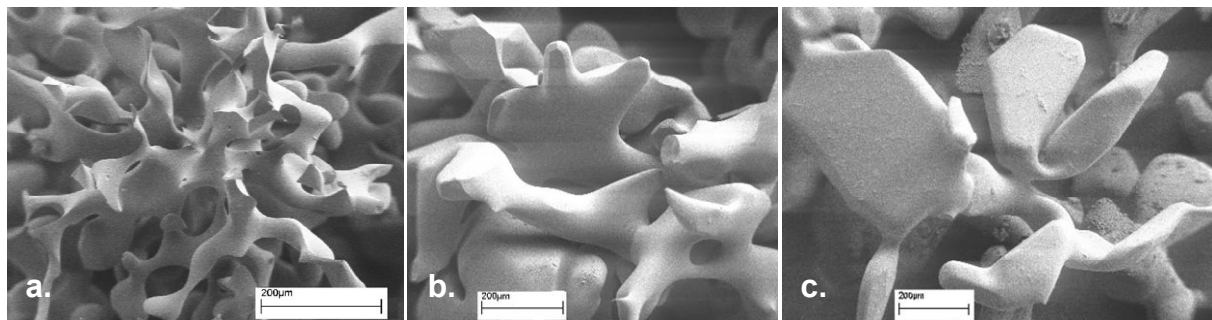


Figure 1.27 : Evolution de la morphologie de grains de neige sous un gradient de température modéré (observations au MEB, barres d'échelle : 200 µm). a. Neige âgée de moins de 12 heures. b. Après 4 jours : les grains ont grossi, les formes arrondies prédominent et des facettes sont visibles. c. Après 6 jours : les grains initiaux ne sont plus reconnaissables, les structures sont plus grosses avec des angles ronds et des faces planes (d'après DOMINE ET AL., 2003).

1.3.3.3. Sursaturation forte : grains anguleux

Dans ces conditions, les marches sont nucléées aux angles et se propagent ensuite sur les faces (Figure 1.26). La sursaturation étant plus faible au centre des faces (Figure 1.21.b), la croissance est limitée par la diffusion des molécules d'eau dans l'air. Au centre, les marches progressent donc moins vite et sont plus proches les unes des autres. Comme la densité de marches augmente, les molécules sont piégées plus efficacement et le coefficient de condensation est plus élevé. Ce mécanisme proposé par CHERNOV (1974) et NELSON ET BAKER (1996) permet de maintenir constante la vitesse de croissance sur toute la face et de la maintenir plane. Lorsque dans le manteau neigeux, de tels cristaux facettés sont observés, le métamorphisme à leur origine est qualifié de fort.

1.3.3.4. Sursaturation très forte : grains creux

Si la sursaturation continue d'augmenter, le mécanisme décrit précédemment ne suffit plus à préserver les facettes. Le coefficient de condensation étant alors au maximum égal à 1, les marches de croissance ne peuvent pas accueillir plus de molécules que n'en reçoit la surface. La croissance est limitée par la diffusion en phase vapeur qui n'est pas homogène autour des cristaux (cf. Figure 1.21.b). Si la sursaturation devient trop forte, les angles, qui pénètrent plus loin dans le champ de pression de vapeur d'eau (cf. Figure 1.21.a) reçoivent plus de molécules et se développent plus vite que le centre des faces (Figure 1.28). Des cristaux creux se développent [NELSON ET BAKER, 1996]. Ce phénomène est auto-accélééré car les creux se trouvent alors isolés des sources de vapeur d'eau. On parle dans ce cas d'un métamorphisme intense.

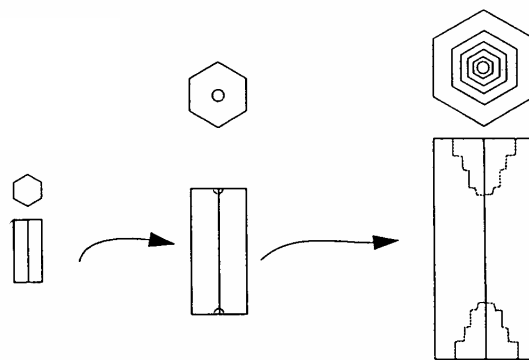


Figure 1.28 : Lorsque la sursaturation devient très forte, les marches se nucléent plus vite qu'elles ne se remplissent, conduisant au creusement des facettes du cristal. On s'aperçoit ici que l'apparition de creux nécessite une taille minimale des cristaux. Ensuite plus les cristaux sont grands, plus les angles pénètrent loin dans le champ de diffusion et plus le creusement du centre des faces s'accroît.

Dans leur étude d'une couche de neige du manteau neigeux alpin, DOMINE ET AL. (2003) ont également suivi l'évolution des deux premiers centimètres de surface sous l'effet de gradients thermiques forts, voire très forts. Sur cette sous-couche, plus froide que l'air environnant, le flux convergent de vapeur d'eau depuis l'atmosphère et les couches inférieures, plus chaudes, a provoqué la croissance rapide de givre de surface. Ces cristaux apparaissent facettés avec des angles vifs (Figure 1.29.a). Dans les quatre jours qui ont suivi, le ciel est resté clair, la surface s'est refroidie radiativement pendant la nuit et le givre s'est développé encore plus rapidement, comme en témoigne la taille des cristaux (Figure 1.29.b et c). Avec l'augmentation de la sursaturation, en plus d'être facettés, les cristaux se sont creusés.

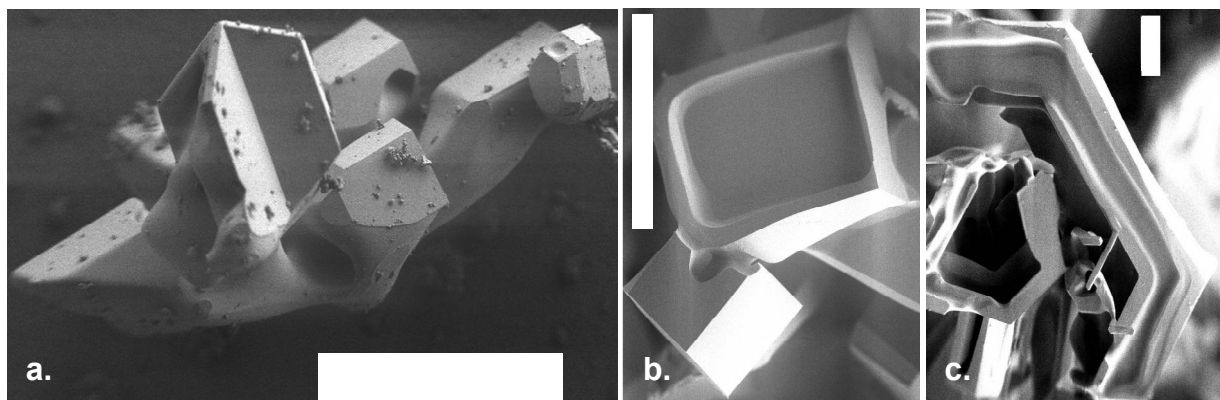


Figure 1.29 : Cristaux de givre de surface développés à la surface du manteau neigeux sous l'effet d'un gradient thermique fort (observés au MEB, barres d'échelle : 200 μm). a. Les cristaux montrent des facettes bien développées avec des angles vifs. b. et c. Les formes se creusent avec la forte augmentation de la sursaturation (d'après DOMINE ET AL., 2003).

Un autre exemple des transformations entraînées par un métamorphisme de fort gradient est illustré par la Figure 1.30. Un échantillon de neige fraîche a été soumis en chambre froide à un gradient de température de $33\text{ }^{\circ}\text{C.m}^{-1}$ et la morphologie des cristaux a été observée au cours du temps (cf. neige échantillonnée le 2 avril 2003 dans l'Article 3). Les particules fraîches de neige roulée se transforment rapidement et des structures typiques du métamorphisme de gradient sont bien visibles après 4 jours : sublimation au sommet des gouttelettes gelées (issues de la solidification d'eau surfondue) et condensation à la base des gouttelettes qui les surplombent (Figure 1.30.b). La partie inférieure de la particule âgée de 4 jours se situe dans l'angle supérieur droit de la photographie b. Après 12 jours d'évolution, les structures de neige ne sont plus reconnaissables ; elles ont été complètement effacées par le métamorphisme (Figure 1.30.c). La vapeur d'eau est totalement remobilisée, entraînant un facettage de plus en plus poussé des cristaux et des angles très aigus. Finalement des formes concaves apparaissent (Figure 1.30.d) et les cristaux s'apparentent de plus en plus à du givre de profondeur.

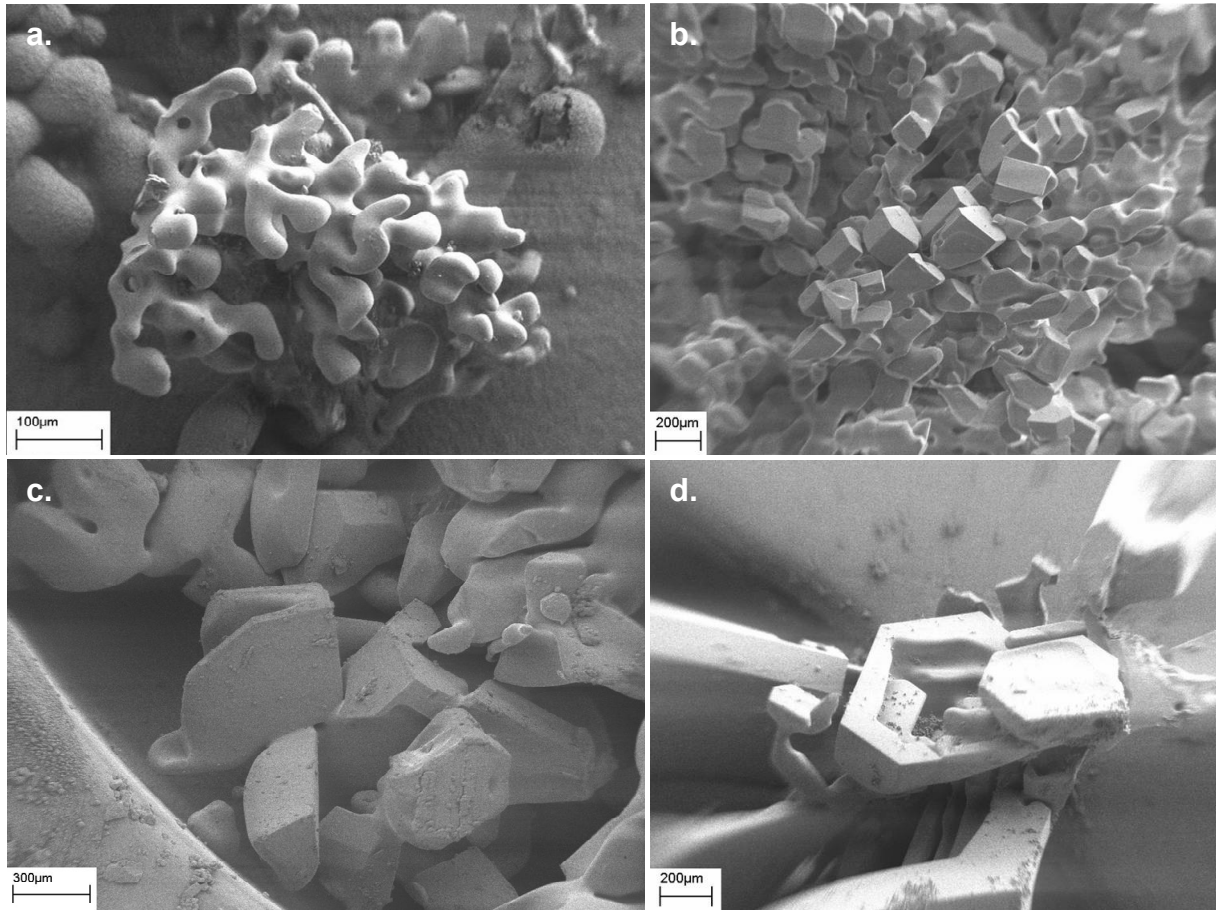


Figure 1.30 : Evolution observée au MEB d'un échantillon de neige soumis en chambre froide à un fort gradient de température ($33\text{ }^{\circ}\text{C.m}^{-1}$). a. Particule fraîche de neige roulée. b. à d. Le même échantillon après respectivement 4 jours, 2 semaines et 2 mois.

1.3.4. METAMORPHISME ET STRUCTURE DU MANTEAU NEIGEUX

Qu'il soit saisonnier ou pluriannuel, le manteau neigeux se forme par accumulation, au fur et à mesure des chutes de neige. Lorsque les températures restent positives suffisamment longtemps au printemps, la neige fond et la couverture neigeuse est dite saisonnière. Lorsqu'elle ne fond pas intégralement, la neige s'accumule avec celle des années précédentes pour former le névé, un manteau neigeux pluriannuel. Notre étude s'intéresse essentiellement aux manteaux neigeux saisonniers.

Le manteau neigeux est stratifié, chaque couche de neige se distinguant des autres par ses caractéristiques géométriques et structurales uniques. Les couches de neige s'empilent généralement verticalement, sauf par vent fort. La direction verticale est donc privilégiée par rapport au plan horizontal : le manteau neigeux est anisotrope. Pris dans son ensemble, il constitue un matériau hétérogène et poreux. Dans la nature, ces hétérogénéités varient en fonction de la situation géographique et du climat. Il en résulte plusieurs grands types de manteaux neigeux.

1.3.4.1. Classification des manteaux neigeux

Les systèmes de classification existent depuis longtemps dans des domaines très variés. En ce qui concerne la neige, de nombreux systèmes de classifications sont répertoriés. La description des cristaux de neige fraîche (c'est-à-dire tombante) se réfère surtout à celles de NAKAYA, (1954) et de MAGANO ET LEE (1966). La neige au sol peut être classifiée selon les systèmes de SOMMERFELD (1969), de l'UNESCO (1970) ou, dernier en date, de l'International Classification System of the Snow on the Ground (ICSSG, COLBECK ET AL., 1990). Ces classifications sont intéressantes quand il s'agit de décrire la neige à des échelles allant du millimètre (grains de neige) au centimètre. A plus grande échelle, il existe un peu plus d'une dizaine de classifications des couvertures neigeuses [STURM ET AL., 1995 et références contenues dans cet article]. Mais celles-ci sont basées sur des descriptions très locales et qualitatives uniquement. Elles sont donc de peu d'utilité car elles ne sont pas inter-comparables et pas assez génériques. Avec l'avènement de la télédétection, ces classifications ont été écartées au profit de ce nouvel outil plus puissant. *In fine*, la télédétection des couvertures neigeuses s'est montrée cependant inadaptée pour la mesure de certains paramètres comme la quantité d'eau équivalente, la taille des grains, la profondeur du manteau [DOZIER, 1992], pour lesquels il a été nécessaire d'adopter des algorithmes locaux. Il est apparu évident de revenir à des méthodes d'observation plus classiques et c'est pourquoi STURM ET AL. (1995) ont proposé une nouvelle classification des manteaux neigeux basée sur leur stratigraphie, l'épaisseur et la densité des différentes couches, la morphologie et les caractéristiques des grains (Figure 1.31) et sur le type de climat concerné. Ce dernier représente ce qui détermine finalement les caractéristiques physiques d'un manteau neigeux, à travers la température pendant et après la déposition, les taux de précipitations et le vent. Elle s'appuie sur des observations réalisées sur les manteaux neigeux d'Alaska mais intègre aussi des éléments de classifications antérieures. Il s'agit donc d'un système composite généralisé plutôt que d'une nouvelle classification.

La classification de STURM ET AL. (1995) comprend 6 classes de manteaux neigeux différents qui peuvent être de type tundra, taïga, alpin, prairie, maritime, éphémère, plus une classe subsidiaire de type montagne (Figure 1.31.a). Les noms « tundra » et « taïga » ont été retenus pour rester cohérents avec certaines des classifications antérieures mais ne font plus référence à un type donné de végétation. De la même manière, les noms géographiques (alpin, prairie, maritime) renvoient à des caractéristiques physiques de la couverture neigeuse et non pas à leur situation géographique. Ces classes peuvent être également déduites des paramètres climatiques sur lesquels elles s'appuient, les trois principaux étant le vent, les précipitations et la température (Figure 1.32). Ainsi ont-elles pu

être cartographiées à partir de données climatiques de base (Figure 1.33) et peuvent être facilement utilisées dans des modélisations climatiques régionales et globales.

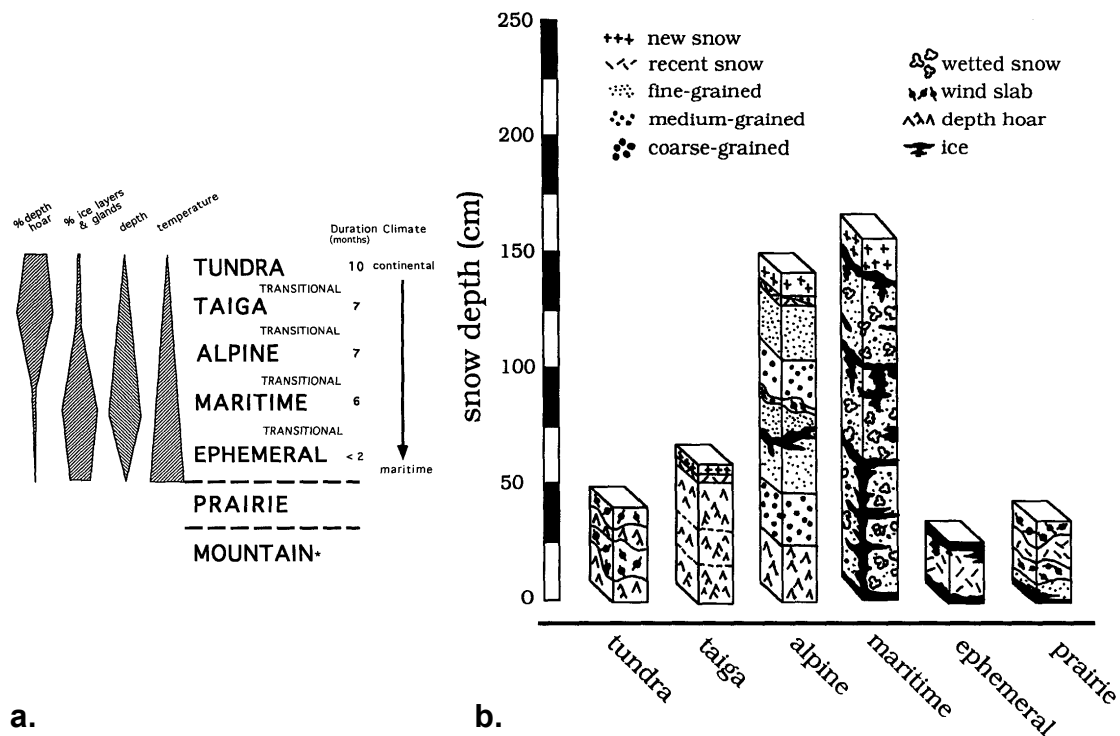


Figure 1.31 : La classification de STURM ET AL. (1995). a. Les 7 différentes classes de couvertures neigeuses saisonnières définies. La classe « montagne » désigne une couverture neigeuse de grande variabilité. b. Caractéristiques stratigraphiques et texturales basiques de chaque type de manteau neigeux comme elles apparaîtraient vers la fin de l'hiver (d'après STURM ET AL., 1995).

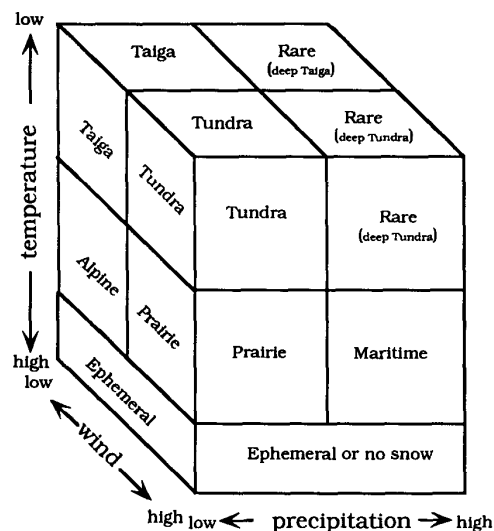


Figure 1.32 : Représentation graphique de la relation entre les différentes classes de couvertures neigeuses et les trois variables climatiques principales entrant en jeu dans la classification de STURM ET AL. (1995). La partie cachée du cube dans le coin au fond à droite et en bas correspond au manteau de type « maritime » (d'après STURM ET AL., 1995).

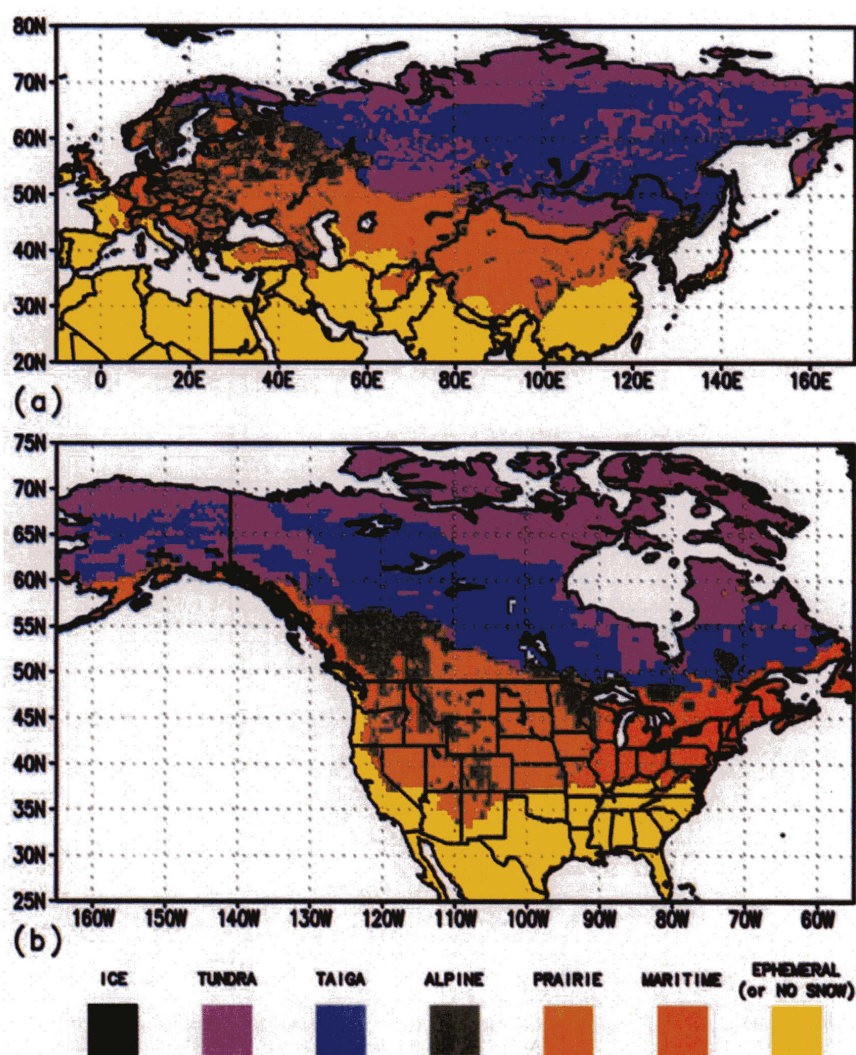


Figure 1.33 : Distribution des classes de manteaux neigeux, basée sur leurs variables climatiques (d'après STURM ET AL., 1995). a. En Eurasie et b. en Amérique du Nord.

A chaque type de métamorphisme (notamment en terme d'intensité) correspond une classe de manteau neigeux particulière. Les trois principales d'entre elles sont présentées un peu plus en détails ci-dessous. Elles correspondent donc à trois types de métamorphisme distincts.

1.3.4.2. Faible gradient : le manteau neigeux de type « maritime »

Le manteau neigeux de type « maritime » est localisé surtout dans les zones de climat tempéré (Figure 1.33). Il correspond donc à des régions relativement chaudes où les différences de température entre le sol, proche de la température de fusion de la glace, et l'air ambiant sont très faibles. Associées à des accumulations de neige très importantes (en moyenne comprises entre 75 et 500 cm dans la classification de [STURM ET AL., 1995]), elles génèrent un gradient de température négligeable et sont souvent affectées par les deux types de métamorphisme : de neige humide et de neige sèche quasi-isotherme.

La Figure 1.34 présente l'exemple d'un manteau neigeux de ce type. Il a été relevé au Col de Porte, à environ 10 km au nord de Grenoble et à une altitude de 1322 m, dans la chaîne de la Chartreuse (45°29'N, 5°77'E). Si l'on excepte le refroidissement radiatif de la surface au cours de la nuit précédente (le ciel ayant été clair), on observe que la température dans le reste du manteau neigeux est assez homogène et relativement élevée. Il en résulte un gradient de température négligeable d'environ $2\text{ }^{\circ}\text{C.m}^{-1}$, à l'origine de l'arrondissement des grains de neige (cf. § 1.3.3.1 : « Sublimation et sursaturation très faible : grains arrondis »). En plus de la croûte de regel de surface, quelques couches de glace sont visibles (marquées par des limites de couches en traits plus épais) et sont typiques de périodes de dégel avec percolation possible d'eau vers les couches inférieures, conduisant à la formation d'agglomérats de grains qui regèlent ensuite. On observe un grossissement des grains avec la profondeur, c'est-à-dire avec l'âge des couches.

Dans leur classification, STURM ET AL. (1995) ont noté une densité moyenne de 350 kg.m^{-3} pour les manteaux neigeux « maritimes », ce qui est bien le cas dans cet exemple. Dans le langage plus commun, on qualifierait ce manteau d'alpin, mais dans la classification de STURM ET AL. (1995), les couvertures de type alpin correspondent à des températures plus froides, des accumulations moindres et comportent des cristaux de givre de profondeur à leur base.

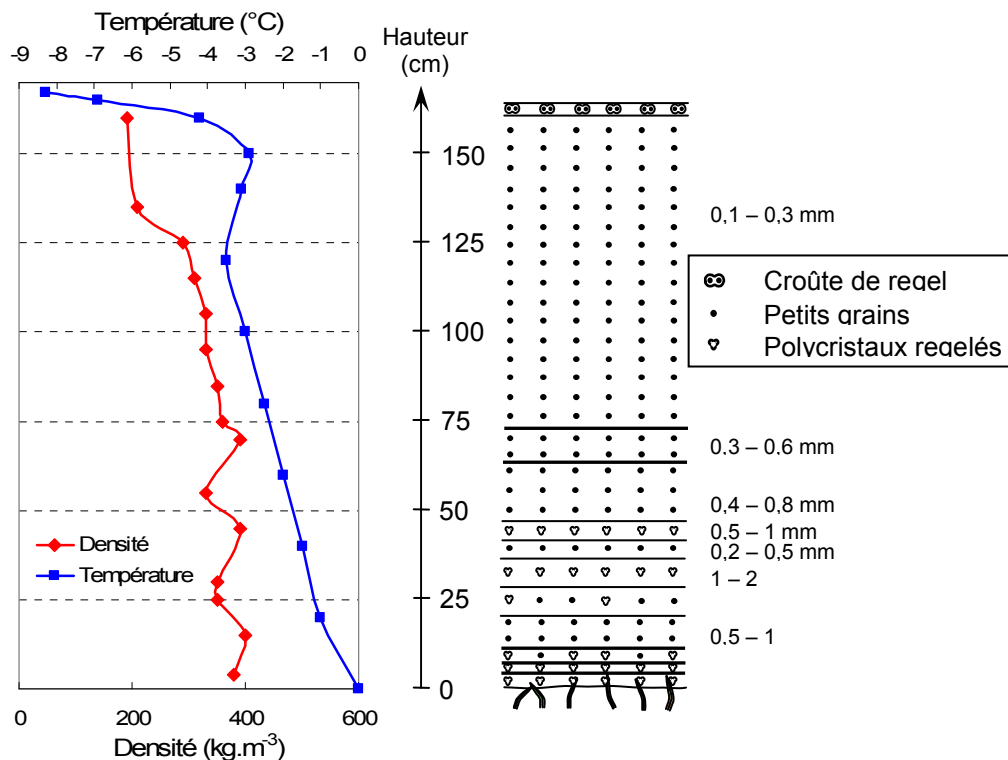


Figure 1.34 : Coupe stratigraphique, profils de densité et température du manteau neigeux dit « maritime » et soumis à de faibles gradients de température. Col de Porte, 15 mars 2005, 8h30. Les traits plus épais dans le bas du manteau et vers 70 cm indiquent de fines couches de glace.

1.3.4.3. Fort gradient : le manteau neigeux de type « taïga »

Les manteaux neigeux de type « taïga » se rencontrent dans des environnements où le vent et la température moyenne de l'air en hiver sont très faibles [STURM ET AL., 1995]. L'accumulation également est très faible et serait comprise entre 30 et 120 cm. A la fin de l'hiver, ces manteaux neigeux sont composés de 50 % à 80 % de givre de profondeur recouvert par des couches de neige de faible densité [STURM ET AL., 1995].

- Développement du givre de profondeur

Le givre de profondeur correspond à la forme ultime et irréversible des transformations de la neige. Il consiste en des cristaux creux, souvent striés et de forme pyramidale, caractéristiques d'un métamorphisme intense. AKITAYA (1974), MARBOUTY (1980) et COLBECK (1983b) ont suggéré que ces cristaux ne se développaient qu'au-delà d'un gradient seuil de $20\text{ }^{\circ}\text{C.m}^{-1}$. Ils se forment par sublimation du sommet d'un cristal, suivi de recondensation à la base du cristal situé immédiatement au-dessus (Figure 1.35). On observe donc des cristaux à base très anguleuse et à sommet arrondi. Les joints de grains sont rares et la cohésion des couches de givre de profondeur très faible. S'ils se forment, ils sont en général plus développés à la base des manteaux neigeux, là où la température est la plus élevée. Ils se développent parfois, mais dans des proportions plus restreintes, dans les couches supérieures où la température est plus basse. La densité de la neige joue également un rôle important dans l'établissement du métamorphisme de gradient. MARBOUTY (1980) a postulé qu'une couche de densité supérieure à 350 kg.m^{-3} , de forte conductivité thermique, ne permettait pas un gradient de température suffisant pour que le givre de profondeur puisse se développer. Nous avons cependant observé, en Alaska, la transformation en cristaux de givre de profondeur de couches de glace basales peu épaisses, soumises à des gradients suffisamment forts pendant plusieurs mois (cf. Article 4).

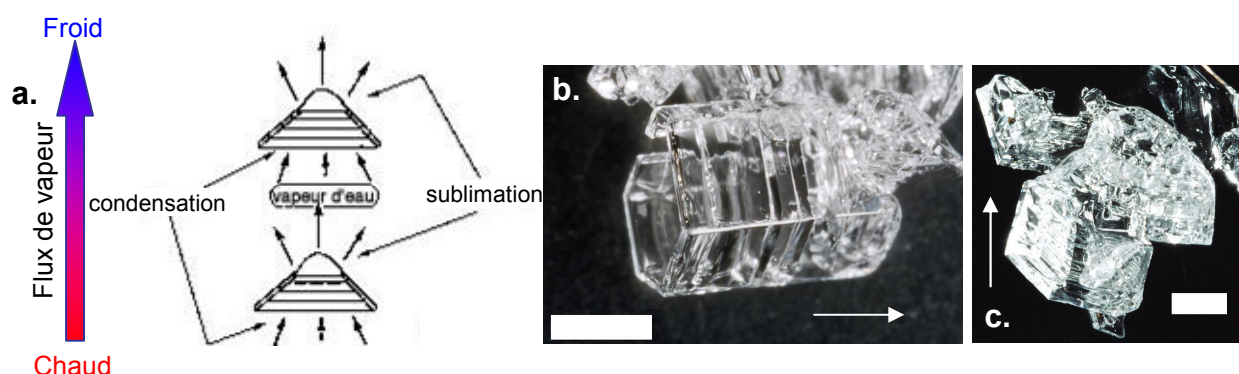


Figure 1.35 : a. Mécanisme de croissance du givre de profondeur sous fort gradient de température. b. et c. Exemples de cristaux. Ils peuvent atteindre plusieurs millimètres comme le montre la photographie c. Les flèches indiquent le haut du cristal tel qu'il est orienté dans le manteau neigeux. Barres d'échelle : 1 mm.

- Exemple du manteau neigeux d'Alaska Centrale

STURM ET BENSON (1997) ont étudié pendant plusieurs hivers consécutifs le manteau neigeux de « taïga » d'Alaska Centrale. De par sa situation géographique, on peut aussi parler du manteau neigeux subarctique. Associé à des températures très froides, sa faible accumulation de neige conduit à l'établissement de gradients thermiques très forts (parfois jusqu'à plusieurs centaines de $^{\circ}\text{C.m}^{-1}$). STURM ET BENSON (1997) décrivent la séquence de couches de neige aux textures différentes engendrée par un métamorphisme intense et qui aboutit rapidement au développement de givre de profondeur (Figure 1.36). Sous la couche de surface qui correspond à la neige récente, la couche M2 présente des cristaux pleins, très facettés, représentatifs d'un stade déjà avancé du métamorphisme. Les premiers cristaux de givre de profondeur, creux et striés, apparaissent dans la couche M3 (cf. Figure 1.35.c) et sont disposés verticalement, les uns coiffant les autres, formant ainsi des « chaînes de grains ». La couche M4 consiste en du givre de profondeur de forme prismatique à base hexagonale (cf. Figure 1.35.b) et qui selon les auteurs, n'existe pas dans les climats plus tempérés. Il s'agit également de la couche présentant le moins de cohésion. Enfin la couche M5 est caractérisée par de longs et fins cristaux prismatiques qui ont la particularité de s'organiser non pas verticalement, mais horizontalement.

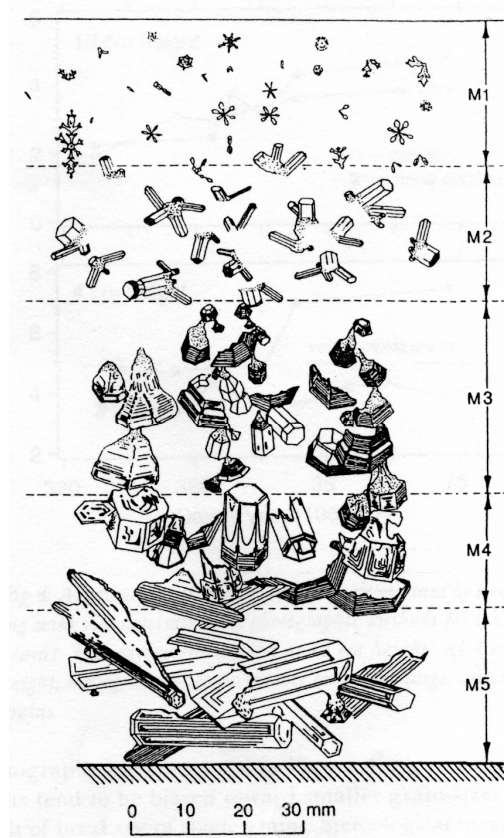


Figure 1.36 : Séquence stratigraphique de l'évolution des textures (morphologie des cristaux) typique du manteau neigeux subarctique à la fin de l'hiver (d'après STURM ET BENSON, 1997).

Ainsi les couches de base du manteau neigeux de type « taïga » présentent des cristaux de givre de profondeur à des stades plus avancés du métamorphisme. Ceci s'explique par le fait qu'elles ont été exposées plus longtemps que les couches supérieures aux gradients thermiques, mais aussi que le métamorphisme était plus intense au début de l'hiver lorsque le manteau neigeux était moins épais. Cet enchaînement de textures correspond à la fois à une séquence stratigraphique et à une séquence métamorphique puisque chaque couche de neige, dont le temps de séjour dans le manteau sera suffisamment long, va progressivement évoluer de la forme M1 à M5.

STURM ET BENSON (1997) ont montré que l'augmentation de la taille moyenne des cristaux au cours de leur transformation en givre de profondeur s'accompagnait d'une réduction du nombre de grains par unité de masse. La vitesse de croissance des cristaux, élevé en début d'hiver, décroît progressivement pour tendre vers zéro à la fin de la saison. Ils ont également mis en évidence le transfert ascendant de la vapeur d'eau avec une perte importante de matière dans les couches basales et un gain dans les couches proches de la surface. Ceci est en accord avec le signe du gradient de température dans la couverture neigeuse des zones de haute latitude. La température de base du manteau reste proche de 0 °C sous l'effet du flux géothermique et de la chaleur latente de congélation du sol. La surface du manteau est à température ambiante, voire plus froide en cas de refroidissement radiatif par temps clair. Ce déplacement ascendant de matière explique aussi pourquoi les auteurs observent une densité quasi-constante (autour de 200 kg.m⁻³) sur toute la hauteur du manteau neigeux, la compaction dans le bas des couches étant compensée par leur perte de matière.

1.3.4.4. Un manteau neigeux mixte : le manteau neigeux de type « tundra »

Le manteau neigeux de « tundra » correspond notamment aux latitudes situées au-dessus de la limite des arbres, c'est-à-dire dans les zones Arctiques (Figure 1.33). A ce titre, on peut parler aussi de manteau neigeux arctique. Il correspond à des températures d'air très froides, des accumulations de neige très faibles (entre 10 et 75 cm d'après STURM ET AL. (1995)) et à des vents forts. En effet dans ces régions, des tempêtes de vent se produisent régulièrement. Elles peuvent remobiliser la neige des couches peu cohésives et la redistribuer, soit par frittage¹ en agglomérant la neige dans des structures rigides appelées sastrugis, soit par dépôt léger, à l'abri des sastrugis. Comme le montre Figure 1.37, un

¹ Le frittage peut se définir simplement comme le mécanisme de consolidation d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact. Dans le cas de la neige, cette consolidation se traduit par la formation de ponts de glace entre les grains, en réponse aux gradients de rayon de courbure, les rendant plus cohésifs. Le frittage est souvent accompagné d'une augmentation de la densité.

sastrugi se présente sous la forme d'une bosse dont la face exposée au vent est raide, atteignant parfois 30 cm, et qui s'étire dans la direction du vent sur 10 cm à quelques mètres. Plus le vent est fort, plus sa capacité d'érosion et de compaction est importante et plus les sastrugis sont formés de neige dense et dure.



Figure 1.37 : Sastrugis formés près de Ny-Ålesund au Svalbard. La dureté de ces structures de neige est telle que l'on peut marcher dessus sans les écraser. La flèche indique la direction des vents dominants à l'origine de ces sastrugis.

L'effet du vent sur la neige est complexe car il résulte de plusieurs actions : il fragmente les cristaux, il fritte les grains et multiplie les points de contact, il accélère les phénomènes de sublimation (NELSON, 1998). Ainsi la structure générale du manteau neigeux de type « tundra » est définie par le vent plutôt que par l'accumulation comme c'est le cas pour les autres manteaux neigeux. Chaque chute de neige dépose rarement plus de quelques millimètres. Du givre de surface se forme en permanence par condensation directe de vapeur d'eau sur la surface, avec une vitesse accrue la nuit par le refroidissement radiatif. Lors d'épisodes de vent croissant, une couche de neige de faible cohésion peut être emprisonnée sous une croûte compacte déposée par couches de plus en plus denses. Les sastrugis se superposent ainsi anarchiquement, ce qui confère au manteau des structures horizontales et verticales très irrégulières. Le paysage qui résulte de ce mode de construction du manteau est une surface très irrégulière avec une épaisseur de neige variable et indépendante de la topographie du sol. En dépit de ce caractère fluctuant, il est

possible de faire ressortir un enchaînement dominant des couches de neige, comme l'illustre la Figure 1.38 avec cette stratigraphie typique du manteau neigeux d'Alert (82°28'N, 62°30'W) dans l'Arctique canadien, à 840 km du pôle Nord.

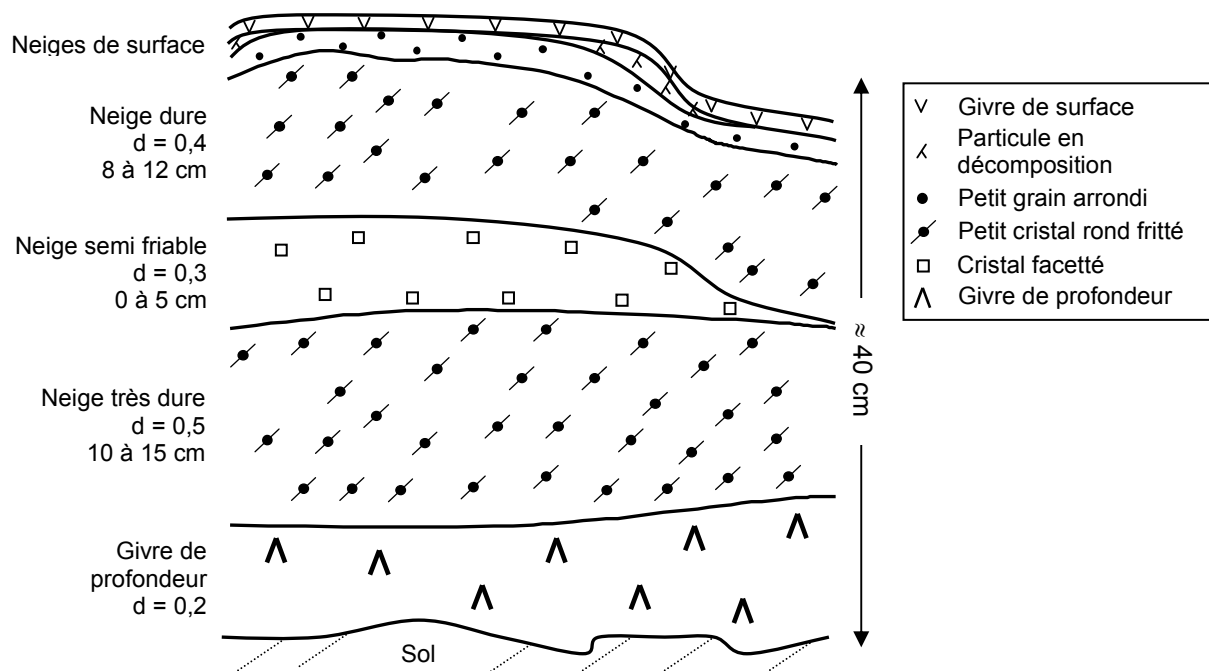


Figure 1.38 : Stratigraphie typique du manteau neigeux de type « tundra ». Alert, Arctique canadien, 18 avril 2000.

Chaque couche évolue avec le métamorphisme en fonction de son gradient de température et de sa densité. On parle d'un manteau neigeux mixte car métamorphismes intense et faible ont lieu simultanément. En effet, les couches très denses et dures issues du frittage par le vent sont de conductivité thermique élevée [STURM ET AL., 1997], ce qui empêche le développement de gradients de température. Elles subiront un métamorphisme lent provoquant l'arrondissement des grains. Au contraire, le givre de profondeur se développe à partir de couches moins denses (souvent de densité inférieure à 300 kg.m^{-3}) dont la conductivité thermique est plus faible et permet l'établissement de forts gradients de température.

1.3.5. RESUME

Les mécanismes qui altèrent les propriétés des couches de neige sont traditionnellement scindés en deux catégories. Les processus mécaniques résultent de l'accumulation de neige ou de l'action du vent. Les processus thermodynamiques sont responsables de flux de matière entre couches ou entre grains d'une même couche et induisent le grossissement des grains avec le temps. Lorsque le transport de matière s'effectue en phase liquide, c'est le métamorphisme de neige humide. Dans le cas de la neige sèche, des flux de vapeur d'eau

sont mobilisés par les gradients de température et de rayons de courbure qui existent dans le manteau et sont à l'origine de modifications profondes de la taille et de la forme des grains de neige. On distingue alors les situations de faible sursaturation des situations de forte sursaturation, puisqu'elles génèrent des grains de morphologies très différentes. Les premières sont gouvernées par les gradients de rayon de courbure et engendrent des grains ronds. Mais le métamorphisme de neige sèche est contrôlé la plupart du temps par les gradients de température au sein du manteau, d'où l'existence de sursaturations plus importantes. Plus la sursaturation est forte, plus le métamorphisme est rapide et plus les cristaux sont facettés et grossissent rapidement.

Le métamorphisme, à travers les modifications morphologiques des cristaux qu'il entraîne, conduit au changement des propriétés physiques de la neige. Il apparaît aussi que la surface spécifique est une variable très importante que l'on se doit de faire intervenir si l'on souhaite quantifier les réactions physico-chimiques qui se déroulent dans le manteau neigeux. La partie suivante est donc consacrée à cette variable, généralement peu abordée dans les études dédiées au métamorphisme.

1.4. METAMORPHISME ET SURFACE SPECIFIQUE

Les cycles de condensation/sublimation du métamorphisme induisent des transferts importants de vapeur d'eau à travers tout le manteau neigeux, qui affectent les propriétés physiques et chimiques le caractérisant. La surface spécifique de la neige compte parmi celles-ci. Après un bref rappel de sa définition, nous déterminerons les relations qui existent éventuellement entre cette propriété et les autres propriétés physiques du manteau neigeux. Puis le lien entre surface spécifique et chimie de la neige sera abordé. Ce chapitre s'achève sur la bibliographie de cette variable primordiale : depuis les premières mesures jusqu'aux résultats des études les plus récentes.

1.4.1. SURFACE SPECIFIQUE : GENERALITES

La surface spécifique (SS) d'un matériau finement divisé comme la neige correspond à la surface accessible aux gaz qu'il développe par unité de masse. Elle s'exprime selon la relation simple suivante :

$$SS = \frac{S}{\rho_{\text{glace}} V} \quad (1.3)$$

où S et V sont respectivement la surface et le volume de glace, $\rho_{\text{glace}} = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}$ est la densité de la glace. La surface spécifique de la neige s'exprime le plus souvent en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ du fait de la gamme de valeurs mesurées pour la neige. Dans le cas élémentaire de particules sphériques, la surface spécifique est inversement proportionnelle au rayon R_c du grain :

$$SS = \frac{3}{\rho_{\text{glace}} R_c} \quad (1.4)$$

L'action du métamorphisme sur les cristaux de neige entraîne leur croissance et donc la réduction de leur nombre [STURM ET BENSON, 1997]. Avec le grossissement des grains au cours du temps, on observe donc une diminution de la surface spécifique de la neige dans le manteau neigeux [CABANES ET AL., 2002 et 2003 ; LEGAGNEUX ET AL., 2003 et 2004].

Il est clair que cette réduction de la surface spécifique va être couplée à l'évolution d'autres propriétés physiques, comme bien évidemment la densité, mais aussi l'albédo, la profondeur de pénétration de la lumière, la perméabilité à l'air ou encore la conductivité thermique. Il est raisonnable de supposer que l'évolution de la surface spécifique, comme des autres propriétés physiques, va dépendre de l'intensité du métamorphisme et en particulier du processus prédominant dans la génération des flux de vapeur d'eau : gradients de température ou gradients de rayons de courbure.

Afin de quantifier l'évolution de la surface spécifique et de déterminer la contribution des gradients thermiques et de rayons de courbure dans cette évolution, nous avons effectué un séjour d'un an en Alaska au cours duquel nous avons observé l'évolution du manteau neigeux de type « taïga » durant l'hiver 2003/2004 (cf. Article 1). Pour évaluer le rôle du métamorphisme intense qui règne dans ce type de neige (cf. § 1.3.4.3 : « Fort gradient : le manteau neigeux de type « taïga » »), nous avons couplé cette étude au suivi du même manteau neigeux soumis à un très faible gradient thermique induisant de faibles modifications. Ceci a été réalisé en plaçant sur notre site d'étude, avant la première chute de neige, des tables de 1,5 x 3 m sur lesquelles la neige s'est accumulée normalement. La circulation d'air tout autour de ces tables empêchait l'établissement d'un gradient thermique important. L'intérêt de ce travail résidait dans l'étude des paramètres physiques du manteau neigeux. A ce titre, la stratigraphie, la surface spécifique de la neige, la densité et la perméabilité de la neige au cours de l'hiver ont été relevées régulièrement.

Au sol, la remobilisation intense de vapeur d'eau transforme rapidement la neige en givre de profondeur sans cohésion. Par contre sur les tables, les transformations sont lentes et faibles (certains cristaux dendritiques restent reconnaissables pendant plusieurs mois), les grains s'arrondissent et forment une neige bien cohésive (Figure 1.39).

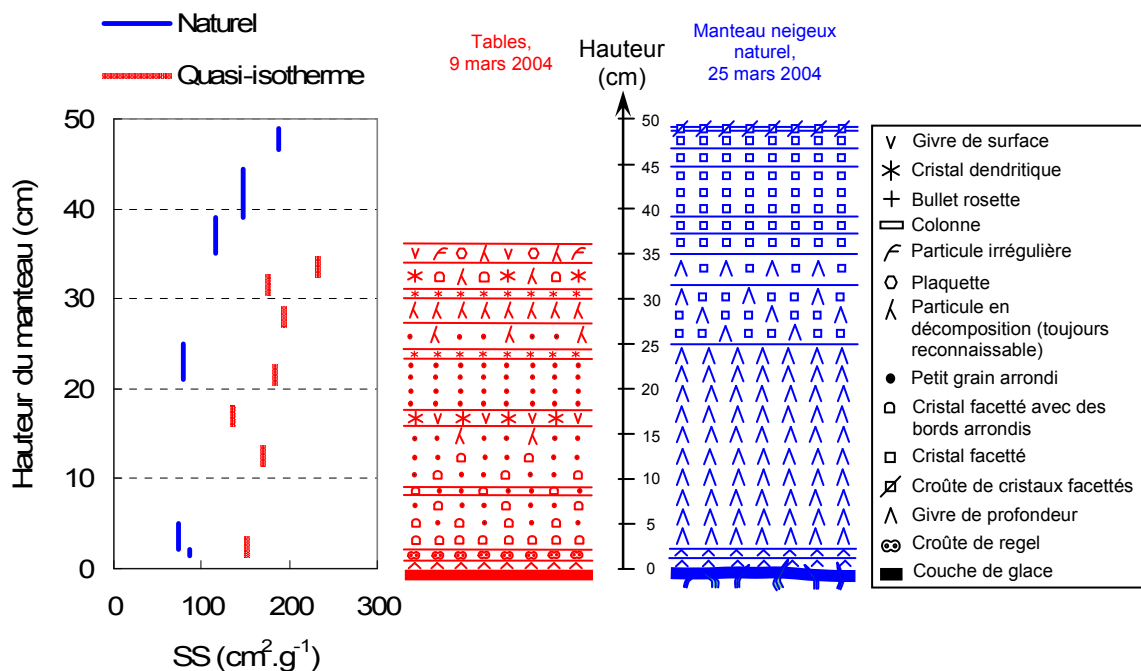


Figure 1.39 : Variations de la surface spécifique (SS) et stratigraphies du manteau neigeux subarctique à la fin de l'hiver. A gauche, le manteau a été soumis à des conditions quasi-isothermes sur des tables et à droite, il s'agit du manteau neigeux naturel au sol.

La présence ou l'absence d'un gradient thermique important détermine donc des transformations de types fondamentalement différents, qui vont présenter une évolution de surface spécifique différente, comme décrit à la Figure 1.39. Il en est de même pour les autres propriétés physiques du manteau neigeux.

1.4.2. METAMORPHISME ET PROPRIETES PHYSIQUES DU MANTEAU

1.4.2.1. Densité

Les processus mécaniques du métamorphisme (effets de l'accumulation de neige et du vent) produisent un réarrangement des grains de neige au sein du manteau neigeux qui conduit dans la majorité des cas à la densification des couches. Les processus thermodynamiques du métamorphisme sont également responsables d'un changement de densité des couches, et cela en fonction de l'intensité des flux de vapeur d'eau.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la perte de matière à la base du manteau neigeux de type « taïga » va compenser la compaction due au poids des couches supérieures [STURM ET BENSON, 1997]. La densification des couches basales ne sera donc pas aussi importante que dans un manteau neigeux de type « maritime », caractérisé par de fortes accumulations de neige et des faibles gradients de température. Ceci est illustré par la Figure 1.40 qui compare les effets du métamorphisme sur la densité entre le manteau neigeux de type « taïga » et ce même manteau soumis à des conditions quasi-isothermes sur les tables. On note une compaction plus importante sur les tables alors qu'aucune chute de neige significative n'a eu lieu dans l'intervalle de temps entre ces relevés. Cette compaction est due au métamorphisme moins intense qui provoque un arrondissement des grains de neige à l'origine de leur meilleur agencement par rapport aux gros cristaux de givre de profondeur qui se développent au sol et s'organisent sous forme de chaînes de grains.

Comme nous allons le voir, la densité de la neige, ρ_{neige} , comme la surface spécifique, intervient dans de nombreux processus physiques qui affectent le manteau neigeux. Elle permet notamment d'accéder à la valeur de porosité (ϕ , adimensionnel) du manteau :

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{neige}}{\rho_{glace}} \quad (1.5)$$

Sa connaissance est donc très importante pour caractériser une couverture neigeuse.

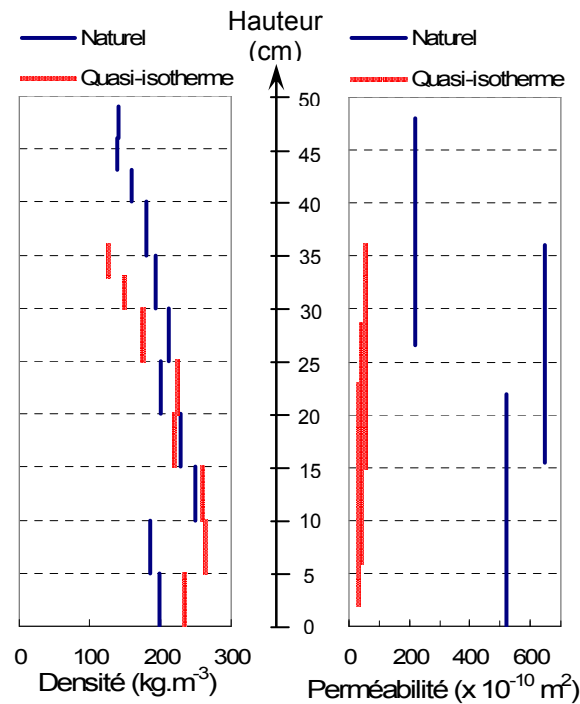


Figure 1.40 : Densité et perméabilité du manteau neigeux subarctique à la fin de l'hiver (cf. stratigraphies de la Figure 1.39). On note une différence d'un facteur 10 entre les perméabilités sur les tables (métamorphisme quasi-isotherme) et au sol (métamorphisme naturel de fort gradient).

1.4.2.2. Perméabilité

La circulation d'air dans la neige et donc l'efficacité de ses échanges avec l'atmosphère [ALBERT ET AL., 2000], est déterminée en partie par la perméabilité du manteau neigeux à l'air, qui dépend de la friction à la surface des cristaux de neige. Dans le cas général, la perméabilité (K , en m^2) d'un solide poreux est fonction de la porosité et du rayon moyen des grains (r) à travers l'équation de Carman-Kozeny :

$$K = \frac{4}{180} \frac{r^2 \phi}{(1-\phi)} \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right)^2 \quad (1.6)$$

Dans le cas de la neige, elle est habituellement calculée avec la relation empirique de SHIMIZU (1970) :

$$K_{neige} = 0,077 \exp^{(-0,0078 \rho_{neige})} 4r^2 \quad (1.7)$$

Les grains de neige étant rarement parfaitement sphériques, la définition de leur rayon n'est pas aisée. Par contre, connaissant la surface spécifique de la neige, une approximation pourrait en être faite au moyen de l'équation (1.4), assortie éventuellement d'un facteur de forme tenant compte de la non-sphéricité des grains.

L'évolution de la taille des grains de neige avec le métamorphisme aboutit à des changements de la porosité qui altèrent la perméabilité initiale du manteau neigeux. ALBERT ET AL. (2000) ont observé une grande variabilité de la perméabilité dans les couches superficielles du manteau neigeux de Siple Dome en Antarctique. Ils suggèrent d'importantes variations saisonnières des gradients de température dans les couches de surface pour expliquer ce phénomène. Ainsi en fonction de l'intensité du métamorphisme résultant de cette variabilité, la perméabilité change et modifie la vitesse des échanges entre l'atmosphère et l'air interstitiel. La Figure 1.40 indique qu'un facteur 10 sépare la perméabilité entre métamorphismes faible et élevé. Ceci est dû à la présence de gros cristaux de givre de profondeur dans la neige de « taïga », qui diminue la tortuosité du réseau des cristaux de neige et facilite la circulation de l'air au sein du manteau.

1.4.2.3. Albédo

L'albédo est une variable cruciale dans le climat, puisqu'il détermine le bilan d'énergie des surfaces enneigées et les profils de température dans le manteau neigeux et dans la partie basse de l'atmosphère [BRUN ET AL., 1989]. Il correspond au rapport du flux d'énergie solaire réfléchi par unité de surface sur le flux d'énergie solaire incidente. Il est compris entre 0 et 1 et dépend fortement de la longueur d'onde observée. L'albédo de la neige est déterminé par ses propriétés de diffusion de la lumière, fonctions de la taille et de la forme des grains, et par les propriétés d'absorption à la fois de la glace et des impuretés telles que les particules de poussière ou de suie [WARREN, 1982]. Dans l'UV proche et le visible, la glace absorbe faiblement et l'albédo dépend peu des propriétés physiques de la neige. En revanche, il dépend de son contenu en impuretés. Au contraire, dans l'infrarouge moyen (compris entre 1,5 et 2,5 μm), l'absorption de la glace est forte et l'albédo de la neige est fortement lié à la taille et la forme des grains, alors qu'il n'est plus sensible à la quantité d'impuretés [WARREN ET WISCOMBE, 1980 ; SERGENT ET AL., 1998].

En général, la taille des grains de neige et le taux d'impuretés augmentent avec le métamorphisme [AOKI ET AL., 2000]. GRENFELL ET MAYKUT (1977) et WISCOMBE ET WARREN (1980) ont démontré que le vieillissement de la neige avait pour conséquence la réduction de son albédo. En effet, plus les grains grossissent et plus la surface spécifique de la neige diminue. La réduction de la surface disponible pour réfléchir le rayonnement incident entraîne naturellement une baisse de l'albédo. Ainsi sa valeur moyenne dans le visible varie de 0,9 à 0,75 pour des neiges respectivement récentes et âgées et diminue vers 0,6 au début de la fonte des neiges.

La quantification des effets de la taille et de la forme des cristaux sur les propriétés optiques de la neige est primordiale pour une meilleure compréhension de l'impact de leur évolution

sur le climat. Ils doivent être pris en compte dans les modèles afin de décrire le bilan d'énergie de surface de façon adéquate. Taille et forme des cristaux sont généralement décrites par le rayon moyen des grains. Mais la définition du rayon moyen d'un grain est une notion complexe dans le cas de la neige [AOKI ET AL., 2000] et plusieurs interprétations ont été proposées [DOBBINS ET JIZMAGIAN, 1966 ; WISCOMBE ET WARREN, 1980 ; POLLACK ET CUZZI, 1980 ; GRENFELL ET AL., 1981 ; LESAFFRE ET AL., 1998 ; AOKI ET AL., 1998 et 2000 ; FIERZ ET BAUNACH, 2000 ; NAKAMURA ET AL., 2001]. Parmi ces dernières, on compte :

- le rayon du disque dont la surface est équivalente à celle de la section de la particule de neige non-sphérique [AOKI ET AL., 2000] ;
- le rayon d'une sphère dont le volume est équivalent à celui de la particule de neige ;
- la moitié de la plus grande dimension de la particule de neige [AOKI ET AL., 1998] ;
- la moitié de la plus courte dimension de la particule de neige non-sphérique [GRENFELL ET AL., 1981 ; AOKI ET AL., 1998]. Celle-ci est généralement estimée par la moitié de la largeur d'une branche de dendrite ou de la plus petite section de la particule non-sphérique [AOKI ET AL., 2000] ;
- le rayon convexe moyen qui équivaut à la moyenne des rayons de courbure positifs de la périphérie des grains ou amas de grains [LESAFFRE ET AL., 1998] ;
- le rayon d'une sphère dont le rapport de la surface sur le volume ($\frac{S}{V}$) est équivalent à celui de la particule de neige non-sphérique [DOBBINS ET JIZMAGIAN, 1966 ; WISCOMBE ET WARREN, 1980 ; POLLACK ET CUZZI, 1980].

Le modèle de WISCOMBE ET WARREN (1980) permet de relier la réflectance spectrale de la neige pure, qui définit l'albédo en fonction de la longueur d'onde, à la taille des grains dans l'infrarouge moyen. Malheureusement, cette relation n'a pu être testée car il est difficile de définir le rayon équivalent à la dimension des particules de neige. Parmi les différentes définitions proposées, AOKI ET AL. (2000) ont conclu que la meilleure serait celle de la sphère de rapport $\frac{S}{V}$ équivalent. Or ces sphères et la surface spécifique, définie par le rapport

$\frac{S}{\rho_{\text{glace}} V}$, sont des variables très proches et il est plus aisé de mesurer directement la surface spécifique que la surface et le volume séparément. Ainsi, pour tester le modèle de WISCOMBE ET WARREN et établir une relation entre réflectance spectrale et surface spécifique, DOMINE ET AL. (soumis) ont mesuré simultanément ces deux variables, à Ny-Ålesund au Svalbard. Les résultats montrent que la surface spécifique est le paramètre physique principal responsable des variations de la réflectance de la neige dans l'infrarouge

moyen. La surface spécifique apparaît donc comme la variable physique la plus appropriée pour appréhender les propriétés optiques de la neige, du moins dans l'infrarouge moyen. DOMINE ET AL. (soumis) ont donc mis en évidence la relation simple qui existe entre surface spécifique et réflectance spectrale dans cette gamme de longueurs d'onde et ont démontré également que la forme particulière des cristaux (tels que grains ronds de neige frittée ou cristaux creux facettés de givre de profondeur) n'avait pas d'effet détectable sur cette corrélation. Ainsi, connaissant l'évolution de la surface spécifique en fonction du métamorphisme, la réflectance du manteau neigeux dans l'infrarouge moyen pourrait être facilement prédite. Dans le visible et l'infrarouge proche, il est probable que la surface spécifique permettrait de quantifier la contribution de la diffusion de la lumière à la réflectance spectrale, l'absorption par les impuretés devant être évaluée séparément.

De la même manière, SIMPSON ET AL. (en préparation), en effectuant des mesures de propagation de la lumière dans la neige naturelle, ont montré que la surface spécifique de la neige prédisait de façon correcte la diffusion de la lumière dans le manteau neigeux pour cette gamme de longueurs d'onde. Le coefficient de diffusion de la lumière (S_{diff}), comme la surface spécifique (SS), est inversement proportionnel à la taille des grains de neige et SIMPSON ET AL. mettent en évidence la relation : $SS \rho_{neige} = 2 S_{diff}$. Les coefficients de diffusion obtenus à partir de mesures de la surface spécifique de la neige ont été comparés avec ceux déterminés à partir de mesures directes de transmission de la lumière effectués avec les mêmes échantillons et montrent un très bon accord entre eux. Cela prouve le grand intérêt d'une variable telle que la surface spécifique de la neige comme proxy de l'albédo.

1.4.2.4. Convection

En général, la base du manteau neigeux, en contact avec le sol, est plus chaude que sa surface, en contact avec l'atmosphère. Ce gradient de température, s'il est suffisamment élevé, comme c'est le cas dans le manteau de type « taïga » [STURM ET JOHNSON, 1991], peut induire une convection. Celle-ci va influencer sur les échanges sol/air interstitiel/atmosphère.

La convection est déterminée par les propriétés physiques du manteau neigeux et va donc évoluer lors du métamorphisme. Elle est notamment liée à la porosité (donc à la densité), à la perméabilité et à la conductivité thermique du manteau. STURM ET JOHNSON (1991) ont mesuré les champs de température dans le manteau neigeux subarctique pendant trois hivers consécutifs pour mettre en évidence cette convection. Ils ont montré que la présence de gradients de température extrêmes et l'augmentation conséquente de la perméabilité sont très favorables à son établissement. Réciproquement, ils considèrent que les flux convectifs peuvent avoir une influence importante sur le type et/ou l'orientation des cristaux, voire sur

leur vitesse de croissance. Ainsi, la forme particulière des cellules de convection du manteau neigeux subarctique expliquerait, selon eux, l'orientation horizontale des cristaux de givre de profondeur dans la couche basale (couche M5 de la Figure 1.36) telle que décrite par STURM ET BENSON (1997).

Aucun lien direct n'a jusqu'ici été démontré entre le phénomène de convection et la surface spécifique de la neige. Toutefois, la convection dépend de la perméabilité qui dépend elle-même de la surface spécifique, comme nous l'avons indiqué précédemment. On s'attendrait donc à découvrir une nouvelle relation si des expériences couplées de ces deux variables étaient réalisées.

1.4.2.5. Conductivité thermique

Les solides conduisent beaucoup mieux la chaleur que les gaz. Comme la neige est constituée de glace et d'air, sa conductivité thermique dépend fortement de sa densité [STURM ET BENSON, 1997]. La densité des neiges saisonnières varie de 10 à 550 kg.m⁻³ [NARITA, 1971 ; LEGAGNEUX ET AL., 2002] et leur conductivité thermique varie conjointement de 0,025 à 0,56 W.m⁻¹.K⁻¹ d'après les mesures discutées par STURM ET BENSON (1997). Les flux de chaleur à travers une neige peu dense (fraîche par exemple) sont donc environ vingt fois plus faibles qu'à travers une neige dense (telle que la neige frittée par le vent dans le manteau neigeux de type « tundra »). La conductivité thermique change par conséquent avec le métamorphisme et modifie les gradients de température dans le manteau et les échanges thermiques atmosphère/sol.

STURM ET AL. (1997) ont mesuré la conductivité thermique de 488 échantillons de neige dont le type de cristaux et la densité étaient connus. Ils montrent que la conductivité thermique de neiges composées de grains arrondis, c'est-à-dire résultant d'un métamorphisme à faible gradient, est très bien corrélée à leur densité et proposent une équation empirique permettant de déduire l'évolution de la conductivité thermique de ces types de neige avec le temps (en supposant la densification connue). Par ailleurs, ils ont observé pour les neiges issues d'un métamorphisme intense que la conduction thermique était beaucoup moins dépendante de la densité. Dans le cas du givre de profondeur par exemple, la conduction thermique conserve une valeur constante quelque soit la densité. Cette étude met en évidence deux régimes d'évolution différents de la conductivité thermique en fonction du type de métamorphisme subit.

Là encore, l'absence d'étude ciblée fait que le lien entre conductivité thermique et surface spécifique n'est pas clairement établi. La conductivité thermique évoluant avec la force du métamorphisme et l'existence de corrélations avec la densité sont néanmoins des signes

encourageants. Des travaux ultérieurs permettront peut-être d'établir une relation entre cette propriété et la surface spécifique de la neige.

Nous venons donc de voir que la surface spécifique était reliée à d'autres variables physiques du manteau neigeux. Par ailleurs, ce paramètre intervient aussi dans de nombreux processus chimiques qui ont lieu au sein du manteau.

1.4.3. METAMORPHISME ET CHIMIE DE LA NEIGE

Les flux de vapeur d'eau liés au métamorphisme remobilisent massivement la quantité de matière du manteau neigeux, c'est-à-dire l'eau bien sûr, mais également tous les gaz traces qui sont incorporés dans la neige, en surface ou dans son volume. Ces composés peuvent *in fine* être réémis vers l'atmosphère [HUTTERLI ET AL., 2002 ; BEINE ET AL., 2002 ; PERRIER ET AL., 2002 ; HOUDIER ET AL., 2002]. Le métamorphisme intervient donc à double titre dans les interactions air/neige. De façon directe, il remobilise la vapeur d'eau et les gaz traces et les réinjecte dans le circuit atmosphérique, ce qui affecte la composition de la neige. De façon indirecte, il modifie la morphologie des cristaux, donc la surface spécifique et par conséquent la capacité d'interaction du manteau neigeux avec l'atmosphère [DOMINE ET SHEPSON, 2002].

1.4.3.1. Adsorption de gaz traces

L'évolution des concentrations d'espèces chimiques dans le manteau neigeux dépend de nombreux processus physiques et chimiques, dont l'adsorption de ces espèces à la surface des cristaux de glace. Ce mécanisme dépend de la pression partielle P du gaz en question, de la température T , de l'énergie d'interaction entre la glace et l'adsorbat et surtout de la surface de neige effectivement accessible aux molécules, selon la relation suivante :

$$X_{ads} = A \times SS \times P \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (1.8)$$

où A est une constante, SS désigne la surface spécifique de la glace et ΔH_{ads} est l'enthalpie d'adsorption du gaz sur la glace. Les gaz peuvent ainsi s'adsorber ou se désorber de la surface des cristaux en fonction de la température à l'intérieur du manteau et des changements de composition chimique de l'air interstitiel. L'adsorption permet d'expliquer au moins partiellement les fonctions de partage air/neige de certains composés qui ont beaucoup d'affinité pour la glace tels que l'acide nitrique HNO_3 [ABBATT, 1997 ; CABANES ET AL., 2002], l'acétaldéhyde CH_3CHO [HOUDIER ET AL., 2002], ou l'acétone [DOMINE ET REY-HANOT, 2002 ; DOMINE ET AL., 2002].

Avec le métamorphisme, la surface spécifique diminue, d'où la désorption de gaz traces de la surface des cristaux. HOUDIER ET AL. (2002) ont observé des concentrations

d'acétaldéhyde en corrélation avec la décroissance de la surface spécifique de couches de neige de surface étudiées à Alert, dans l'Arctique canadien. Ils suggèrent que l'adsorption de ce composé à la surface de la glace est une explication possible, même s'il ne s'agit pas forcément du seul mécanisme impliqué.

DALY ET WANIA (2004) ont étudié les effets du manteau neigeux sur le devenir de polluants organiques persistants (POPs¹) dans l'environnement. Pour cela, ils ont modifié un modèle couplé de transfert de polluants dans l'environnement déjà existant en y ajoutant un compartiment traitant de la couverture neigeuse saisonnière dans laquelle les POPs peuvent s'adsorber. Ils ont calculé des concentrations atmosphériques hivernales faibles avec des simulations réalisées pour une valeur de surface spécifique élevée. Les mêmes simulations basées sur une surface spécifique faible, telle qu'on peut l'observer à la suite du vieillissement du manteau neigeux, ont fourni des concentrations plus importantes dans l'air. Ceci démontre l'importance de l'impact du métamorphisme sur le partage de certains composés entre le manteau neigeux et l'air et donc sur la composition chimique de l'atmosphère.

Plus récemment, HERBERT ET AL. (2005) ont suivi la décroissance rapide des concentrations de composés organiques semi-volatils associée au métamorphisme des couches de surface, notamment dans le premier jour suivant la chute de neige. Selon eux, la ré-émission de ces composés est le résultat de la décroissance de la surface spécifique des couches superficielles. HERBERT ET AL. (en préparation) ont mesuré simultanément les concentrations dans la neige et dans l'air de PCBs et de pesticides organochlorés, à Ny-Ålesund au Svalbard. Ils démontrent que la variation de leur concentration dans la neige est contrôlée par la surface spécifique et par un paramètre thermodynamique d'interaction gaz-glace. La distribution de ces composés entre l'air et la neige pendant le métamorphisme détermine les types de « contaminants » qui seront finalement incorporés dans les eaux de fonte au printemps.

¹ Les POPs appartiennent à la catégorie des Composés Organiques Semi-Volatils (SVOCs). Ils comprennent notamment les pesticides (organo)chlorés, les PolyChloroBiphenyles (PCBs) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Ils s'accumulent facilement dans la neige en raison de sa grande surface spécifique, à tel point qu'ils peuvent représenter un véritable menace pour les écosystèmes et la santé humaine dans les régions enneigées [BLAIS ET AL., 2001].

1.4.3.2. Autres processus

- Solubilisation

D'autres gaz, comme HCl ou HNO₃, sont fortement solubles dans la glace [DOMINE ET THIBERT, 1996]. De récentes observations et mesures de laboratoire de PERRIER ET AL. (2002 et 2003) suggèrent que le formaldéhyde HCHO contenu dans la neige s'y trouve essentiellement sous forme de solution solide. Les gaz adsorbés en surface des cristaux peuvent aussi diffuser à l'intérieur de la structure cristalline pour s'y solubiliser. D'autres espèces sont peu solubles dans la glace mais peuvent y être incorporées et piégées lors de la croissance des cristaux dans les nuages. C'est le cas notamment de l'acétaldéhyde qui est probablement partiellement dissous dans le volume des cristaux de neige [HOUDIER ET AL., 2002].

Une fois la couche de neige formée, les concentrations des espèces dissoutes dans la glace évoluent vers un état d'équilibre qui dépend de la solubilité du gaz dans la glace, de sa pression partielle dans l'air interstitiel du manteau neigeux et de la température. Le retour à l'équilibre s'effectue par diffusion des molécules à travers le réseau cristallin de la glace. La vitesse à laquelle ce processus s'accomplit dépend aussi de la taille et de la forme des cristaux puisqu'elles fixent les distances de diffusion. L'équilibre de dissolution sera donc établi entre la neige et l'air interstitiel du manteau si la vitesse de diffusion est suffisamment grande devant les distances à parcourir, souvent traduites par le rayon des grains. La surface spécifique, inversement proportionnelle à ce rayon est donc impliquée dans ce mécanisme. Après avoir diffusé dans la phase glace, les molécules doivent encore sortir des cristaux. Le flux de diffusion à travers l'interface gaz/glace est là encore directement proportionnel à la surface spécifique.

- Réactions chimiques de surface

Enfin, les gaz adsorbés à la surface des cristaux de neige peuvent être impliqués dans des réactions hétérogènes. La relative perméabilité du manteau neigeux au rayonnement solaire [SIMPSON ET AL., 2002] rend possible des réactions photochimiques, comme par exemple la photolyse de l'ion nitrate [HONRATH ET AL., 2000], la production de formaldéhyde [SUMNER ET SHEPSON, 1999] et d'haloalkanes [SWANSON ET AL., 2002]. Si ces réactions ont effectivement lieu à la surface des cristaux, ce qui n'est pas totalement établi, leur vitesse sera alors partiellement contrôlée par la surface spécifique, qui détermine la quantité de gaz adsorbés. Un autre effet indirect de la surface spécifique sur la vitesse des réactions photochimiques sera de déterminer en partie le flux lumineux dans la neige.

Ainsi les transformations à l'échelle du grain entraînent des modifications irréversibles des propriétés physiques et de la composition chimique du manteau. Nous venons de montrer

que la surface spécifique est une variable qui détermine, avec la densité, l'évolution d'un grand nombre de paramètres physiques et chimiques du manteau neigeux. Ce travail de thèse a donc été consacré à l'étude de la surface spécifique de la neige et à son évolution lors de métamorphismes de forts et faibles gradients. Dans les paragraphes suivants, nous donnons un aperçu bibliographique des travaux précédents concernant la surface spécifique et décrivons succinctement les diverses méthodes de mesure usitées.

1.4.4. SURFACE SPECIFIQUE : BIBLIOGRAPHIE

La surface spécifique de la neige peut être mesurée à l'aide de méthodes basées sur la taille des grains de neige ou sur l'adsorption de gaz.

1.4.4.1. Méthodes de mesure basées sur la taille des grains

En déterminant la taille des grains de neige, on peut accéder à la valeur de leur surface. Plusieurs méthodes existent. La stéréologie a été la première utilisée. Elle consiste à analyser des images 2D de coupes transversales d'échantillons de neige de 2 à 3 cm de côté. Un algorithme de traitement de l'image permet alors de déduire la surface spécifique de l'échantillon [PERLA, 1982 ; PERLA ET AL., 1986]. Par cette méthode, NARITA (1971) a déterminé la surface spécifique de différents types de neige, excepté de neiges tombantes. Sa publication étant rédigée en japonais, seuls le résumé en anglais et les figures permettent de savoir qu'il a mesuré une centaine de valeurs de surface spécifique comprises entre 60 et 750 cm².g⁻¹ et que ces dernières ont été corrélées avec la densité des échantillons.

Par tamisage, GRANBERG (1985) a proposé une estimation de la surface spécifique d'échantillons de neige en étudiant la distribution de tailles des cristaux. Ses travaux concernent plusieurs manteaux neigeux saisonniers observés entre 1983 et 1984 près de Schefferville au Québec. La surface spécifique a été calculée sur la base des distributions obtenues en appliquant un facteur multiplicatif de 1,5 pour tenir compte de la non-sphéricité des grains. Il a observé des surfaces spécifiques comprises entre 60 cm².g⁻¹ pour des couches de neige profonde et 200 cm².g⁻¹ pour des couches superficielles.

HOFF ET AL. (1998) ont estimé d'autres valeurs à partir de l'évaluation des dimensions de cristaux observés en microscopie optique par HOBBS (1974) et PRUPPACHER ET KLETT (1978). Ils ont ainsi calculé des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 8 000 cm².g⁻¹, centrées vers 1 000 cm².g⁻¹. De la même manière, en évaluant les paramètres géométriques de fines microstructures comme celles du givrage, observées en microscopie électronique par WERGIN ET AL. (1995), HOFF ET AL. (1998) ont estimé que ces microstructures pouvaient développer une surface spécifique allant jusqu'à 10 000 cm².g⁻¹.

Enfin, FASSNACHT ET AL. (1999) ont combiné des techniques d'analyse d'images et des descriptions statistiques de la taille et de l'épaisseur des cristaux de neige [PRUPPACHER ET KLETT, 1978 ; AUER ET VEAL, 1970]. Ils en ont déduit des surfaces spécifiques comprises entre 900 et 3 300 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$, avec une moyenne de 1 820 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$, pour 50 cristaux dendritiques non givrés photographiés par BENTLEY ET HUMPHRIES (1931).

1.4.4.2. Par adsorption de gaz

La méthode d'adsorption de gaz est similaire à l'adsorption des gaz traces atmosphériques à la surface des cristaux de neige. Cette méthode apparaît comme la plus pertinente pour l'étude de l'impact du manteau neigeux sur les échanges avec l'atmosphère puisqu'elle détermine directement la surface accessible aux gaz.

ADAMSON ET AL. (1967), les premiers, ont mesuré des valeurs de surface spécifique de la neige par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K). Ils ont obtenu des valeurs de 2 000 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour un échantillon de neige fraîche prélevé lors d'un blizzard au Mont Gorgonio près de Los Angeles (2 400 mètres d'altitude) et de 13 000 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour un échantillon collecté près de Denver, le lendemain de sa chute. La même année, par adsorption également, JELLINEK ET IBRAHIM mentionnent une surface spécifique de 77 000 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour un échantillon de neige d'origine non spécifiée.

REY (1995), en utilisant l'adsorption de méthane à 77 K, a obtenu une valeur de 640 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour une neige fraîche récoltée pendant sa chute, par une température de -1.5 °C. Par cette même méthode, CHAIX ET AL. (1996) ont mesuré une surface spécifique de 570 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour une neige prélevée pendant sa chute à -2 °C.

A titre de comparaison, en complément de leur étude basée sur l'évaluation des paramètres géométriques des cristaux de neige, HOFF ET AL. (1998) ont mesuré des valeurs comprises entre 600 et 3 700 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour six échantillons de neige fraîche. Ils ont réalisé ces mesures en utilisant un appareil commercial d'adsorption d'azote à 77 K.

Ces différents résultats montrent une grande disparité de la surface spécifique de la neige avec des valeurs comprises entre 60 et 77 000 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. Une surface spécifique de 77 000 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ correspond à une collection de sphères de 0,4 μm de diamètre (cf. Equation 1.4), ce qui semble très petit par rapport aux nombreuses observations de cristaux de neige. Les méthodes d'adsorption fournissent en outre les résultats les plus disparates et les appareils commerciaux, conçus normalement pour la mesure de solides divisés développant des surfaces de l'ordre de quelques dizaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, ne semblent pas très adaptés à ce type d'étude. Une méthode précise et fiable a donc été mise au point par LEGAGNEUX ET AL.

(2002), basée sur l'adsorption du méthane à 77 K (cf. § 2.2 : « Mesure de la surface spécifique par isotherme d'adsorption »).

En utilisant ce nouveau montage expérimental spécialement adapté au cas de la neige, DOMINE ET AL. (2001) ont comparé les résultats de surface spécifique obtenus pour quatre échantillons de neige avec les estimations faites d'une part d'après des photos de microscopie optique et d'autre part de microscopie électronique à balayage. Les trois méthodes donnent des résultats proches, mais ils montrent que la technique d'adsorption assure une bien meilleure précision. Les principales incertitudes liées à l'analyse d'images concernent notamment la détermination de l'épaisseur d'un cristal à partir d'une représentation 2D et la prise en compte de sa topographie de surface (présence de cavités par exemple).

1.4.4.3. Etat de l'art

Depuis ces essais, le même montage expérimental a été utilisé pour la mesure de la surface spécifique de nombreux types de neige différents. DOMINE ET AL. (2002) et CABANES ET AL. (2002) ont étudié au cours de deux campagnes en février et avril 2000 le manteau neigeux à Alert dans l'Arctique canadien. Ils ont relevé la stratigraphie du manteau sur terre et sur la banquise, mesuré la densité et la surface spécifique de chaque couche de neige et ont réalisé des clichés photographiques de leurs échantillons. Ils ont ainsi obtenu des valeurs de surface spécifique comprises entre $125 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour du givre de profondeur et $1\,500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour du « diamond dust » et de la neige fraîche dendritique. Cinq chutes de neige ont été échantillonnées et suivies dans le temps. Leur surface spécifique initiale variait de 770 à $1\,540 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$. Elle a ensuite diminué dans tous les cas jusqu'à des valeurs comprises entre 300 et $500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ en l'espace de quelques jours, la vitesse de décroissance augmentant avec la température et la force du vent. Grâce aux clichés photographiques des cristaux, CABANES ET AL. (2002) ont identifié l'émoussement des grains de neige dû à la sublimation de leurs microstructures comme le mécanisme responsable de la baisse de la surface spécifique.

DOMINE ET AL. (2002) définissent la surface totale du manteau neigeux comme la surface accessible aux gaz effectivement développée par l'ensemble de ses grains de neige. Sa détermination nécessite la connaissance de la densité, de la hauteur (h) et de la surface spécifique caractérisant chacune de ses strates (i). Le produit de ces grandeurs intégré sur toute la hauteur du manteau permet d'obtenir sa surface totale :

$$S_{tot} = \sum_i \rho_{neige,i} h_i SS_i \quad (1.9)$$

Elle s'exprime en m² de neige par m² de surface au sol. Pour le manteau neigeux terrestre d'Alert, DOMINE ET AL. (2002) ont mesuré une augmentation de la surface totale de 1 720 à 2 740 m².m⁻² entre février et avril, sous l'action de l'accumulation de la neige. Sur la banquise, ils ont relevé une décroissance de la surface totale du manteau de 3 710 m².m⁻² en février à 1 160 m².m⁻² en avril, mais les auteurs soulignent aussi sa variabilité en termes de stratigraphie et d'épaisseur rencontrée à cet endroit.

En 2002, LEGAGNEUX ET AL. ont rédigé une compilation de leurs mesures de 176 surfaces spécifiques d'échantillons de neige provenant des Alpes et de l'Arctique. Ils ont proposé une classification comprenant 14 catégories en fonction du type de neige et de son âge. Pour chaque classe, ils ont également suggéré des corrélations de la densité avec la surface spécifique afin de pouvoir estimer plus aisément la valeur de cette dernière à partir de mesures de terrain faciles à mettre en œuvre. Cette étude fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans le dernier chapitre (cf. § 4.2.1. : « 176 mesures de surface spécifique. Classification, paramétrisation »).

1.4.5. CONCLUSION

La variabilité de la surface spécifique de la neige est donc mieux documentée depuis quelques années, grâce à l'utilisation de la méthode d'adsorption de méthane décrite par LEGAGNEUX ET AL. (2002). De nombreuses données ont été acquises à la fois dans les manteaux alpins (sous-entendu des Alpes) soumis à de faibles gradients thermiques et dans les zones arctiques, là où les gradients sont suffisants pour aboutir à la formation de givre de profondeur. Les effets de facteurs comme le type de neige initial, le vent et la température sur la surface spécifique ont également été abordés. Dans presque tous les cas, le grossissement des grains de neige dû au métamorphisme aboutit à la réduction monotone de leur surface.

Dans ce qui précède, nous avons insisté sur l'impact que peut avoir le métamorphisme et la décroissance de la surface spécifique sur un grand nombre des propriétés physiques du manteau neigeux, ainsi que sur les processus chimiques qui s'y déroulent. Dans toutes les relations où intervient la taille des cristaux de neige, la surface spécifique constitue souvent une bien meilleure description que la notion mal définie de rayon moyen de grain. Avec la densité, la surface spécifique représente donc une variable centrale nécessaire à la compréhension des transformations du manteau neigeux.

A travers la connaissance conjointe de l'évolution de ces deux variables dans le temps, il serait possible d'accéder à d'autres paramètres physiques du manteau neigeux : l'albédo, la

profondeur de pénétration de la lumière, la perméabilité et peut-être la conductivité thermique et la convection. Cela constituerait un avantage certain pour les modèles de climat des zones enneigées. L'évolution temporelle de la densité de la neige est un phénomène abondamment décrit [HERRON ET LANGWAY, 1980 ; ALLEY, 1987] et bien paramétré dans les modèles de manteau neigeux, comme par exemple dans « CROCUS », développé par le Centre d'Etude de la Neige de Météo France [BRUN ET AL., 1989 et 1992]. Dans l'optique nouvelle d'inclure la surface spécifique dans ces modèles, il est maintenant indispensable de décrire quantitativement sa décroissance induite par le métamorphisme de la neige.

La surface spécifique devrait aussi être prise en compte dans certains modèles plus orientés vers la chimie pour intervenir, par exemple, dans le calcul des échanges air/neige d'espèces chimiques et dans la prédiction de la composition atmosphérique, notamment en POPs. Idéalement, sa vitesse de décroissance devrait être incluse dans ces modèles afin de prévoir des événements tels que les pics de concentration de POPs dans l'air, le sol et l'eau au moment de la fonte des neiges. A cette fin, DALY ET WANIA (2004) ont été les seuls à notre connaissance à introduire dans leur modèle de transfert de contaminants une réduction de la surface spécifique de la neige au cours du temps. Ne connaissant pas son taux de décroissance, ils l'ont choisi linéaire ; il est clair toutefois que la réalité est plus complexe [CABANES ET AL., 2002 et 2003].

1.5. PLAN DE LA THESE

Ce travail, organisé sous la forme d'une « thèse-articles », est donc consacré à la quantification de la surface spécifique de la neige. La prévision de son évolution temporelle en fonction des conditions du métamorphisme a été un de nos objectifs les plus importants. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un manteau neigeux non-exploré jusque là en terme de surface spécifique : le manteau neigeux de type « taïga » d'Alaska Centrale. L'évolution de la surface totale qu'il développe en interaction avec l'atmosphère au cours de l'hiver a ainsi été élucidée et fait l'objet de notre premier article (cf. Chapitre 2).

La partie suivante de ce mémoire est consacrée à l'étude de la vitesse de décroissance de la surface spécifique de la neige. Dans le milieu naturel, la neige est généralement soumise à toutes sortes de sollicitations mécaniques et thermiques, variables au cours du temps et il est rare qu'une neige évolue en permanence suivant la même force de métamorphisme. La surface spécifique de la neige dépend de nombreux paramètres environnementaux, tels que le vent, qui ne peuvent être tous contrôlés et qui rendent plus difficile l'analyse des processus impliqués dans son évolution. Pour permettre une meilleure compréhension de ces mécanismes en vue de leur éventuelle modélisation, il est nécessaire d'entreprendre des expériences en chambre froide, dans les conditions les plus simplifiées possible. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés tout d'abord au métamorphisme de neige sèche en conditions isothermes (cf. Article 2).

Cette première approche a permis d'obtenir des résultats encourageants. Mais elle se révèle être insuffisante, les conditions isothermes n'étant pas représentatives du milieu naturel. L'Article 3 (cf. Chapitre 4) présente donc les expériences que nous avons réalisées en laboratoire en imposant des gradients de température à des échantillons de neige, ainsi que nos résultats obtenus sur le terrain en Alaska. Cependant, les processus qui interviennent dans l'évolution de la surface spécifique sous ces conditions sont plus nombreux et plus complexes. L'interprétation de nos données s'est montrée très délicate car nous manquons de bases théoriques pour les expliquer, contrairement au cas isotherme. C'est pour cette raison que dans l'Article 3, nous nous sommes limités à l'obtention de relations empiriques, qui présentent au moins l'intérêt d'être facilement utilisables dans les modèles de manteau neigeux.

Finalement, ces différentes études ont permis l'obtention de nombreuses valeurs de surface spécifique correspondant aux 14 classes de neige définies dans la compilation de LEGAGNEUX ET AL. (2002). Nous avons également acquis de nouvelles mesures concernant un type de neige qui n'avait pas été répertorié dans la classification précédente.

L'accumulation de ces données justifie la rédaction d'une nouvelle compilation basée sur 340 valeurs au total, plus complète donc et présentant de meilleures corrélations entre la surface spécifique et la densité de la neige. Alors que l'article 3 fournit une paramétrisation de la surface spécifique en fonction du temps, l'Article 4 (Chapitre 4) propose des relations empiriques permettant la détermination de la surface spécifique en fonction de la densité de la neige. Cette dernière propriété étant prédite dans plusieurs modèles physico-chimiques de neige, nous offrons donc ici deux possibilités de décrire l'évolution de la surface spécifique dans ces modèles.

CHAPITRE 2 :

LE METAMORPHISME DANS LE MILIEU NATUREL.

EVOLUTION DE LA SURFACE TOTALE DU MANTEAU NEIGEUX

SUBARCTIQUE D'ALASKA

Les mécanismes généraux du métamorphisme ayant été exposés, notre objectif va être de déterminer ses effets sur la surface spécifique de la neige. Les manteaux neigeux des types « toundra » et « maritimes » ont déjà été étudiés de ce point de vue [DOMINE ET AL., 2002 ; CABANES ET AL., 2002 et 2003]. C'est pourquoi nous nous tournons maintenant vers un autre type de manteau : celui de type « taïga », caractérisé par un métamorphisme intense renforçant l'amplitude des phénomènes observés. STURM ET BENSON (1997) ont déjà mené une campagne de mesure sur ce type de neige en Alaska Centrale. Ils se sont intéressés plus particulièrement à la croissance et au nombre des grains, au développement des cristaux de givre de profondeur et aux flux de matière entre grains et de couche à couche (cf. § 1.3.4.3 : « Fort gradient : le manteau neigeux de type « taïga » »). Dans la continuité de leurs travaux, nous nous sommes consacrés à l'étude du même manteau neigeux, en nous focalisant cette fois sur sa surface spécifique. Mais avant d'aborder les résultats obtenus lors de cette campagne, nous présentons la théorie de l'adsorption sur laquelle repose notre méthode de mesure de la surface spécifique de la neige. Nous expliquons également le protocole expérimental adopté pour cette mesure.

2.1. THEORIE DE L'ADSORPTION

La théorie de l'adsorption a déjà été largement détaillée dans des études précédentes (notamment dans REY-HANOT, 1999). Un bref rappel qui s'inspire de ces travaux est présenté dans ce qui suit.

2.1.1. GENERALITES

La notion d'adsorption a été introduite pour la première fois par KAYSER en 1881 pour décrire la condensation de gaz sur les surfaces libres, par opposition à l'absorption où les molécules de gaz pénètrent dans le volume du solide.

Il existe deux types d'adsorption. La physisorption résulte de l'établissement de forces de Van der Waals entre les molécules de gaz (l'adsorbat) et le solide (l'adsorbant). Ces forces sont dues à la déformation du nuage électronique d'une molécule apolaire générée par la présence d'autres molécules. Elles n'ont d'effet que sur de courtes distances et mettent en jeu une énergie faible, de l'ordre de quelques kilojoules à quelques dizaines de kJ.mol^{-1} .

Dans d'autres cas, les forces qui interviennent induisent la formation d'une liaison chimique entre la molécule de gaz et le solide. Il s'agit alors de la chimisorption (qui mobilise quelques centaines de kJ.mol^{-1}).

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène exothermique ($\Delta H < 0$). Le mécanisme inverse s'appelle la désorption. La quantité de gaz adsorbée sur un solide dépend de la pression du gaz, de la température, de la nature du gaz et du solide et de la surface accessible au gaz. Les études d'adsorption de gaz sur des surfaces tendent à quantifier l'effet de ces différents paramètres sur la quantité adsorbée. La représentation des résultats peut prendre plusieurs formes, dont la plus courante est l'isotherme d'adsorption [GREGG ET SING, 1982].

2.1.2. ISOTHERME D'ADSORPTION

Une isotherme d'adsorption représente la quantité N_{ads} de gaz adsorbé à la surface de l'adsorbant en fonction de la pression du gaz P , à température constante :

$$N_{\text{ads}} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (2.1)$$

où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température T . Le rapport $\frac{P}{P_0} = P_r$ est communément appelé la pression réduite.

Les isothermes résultant d'adsorption physique peuvent être regroupées en cinq classes et sont proposées dans la classification de BRUNAUER, EMMETT et TELLER de 1938 (Figure 2.1).

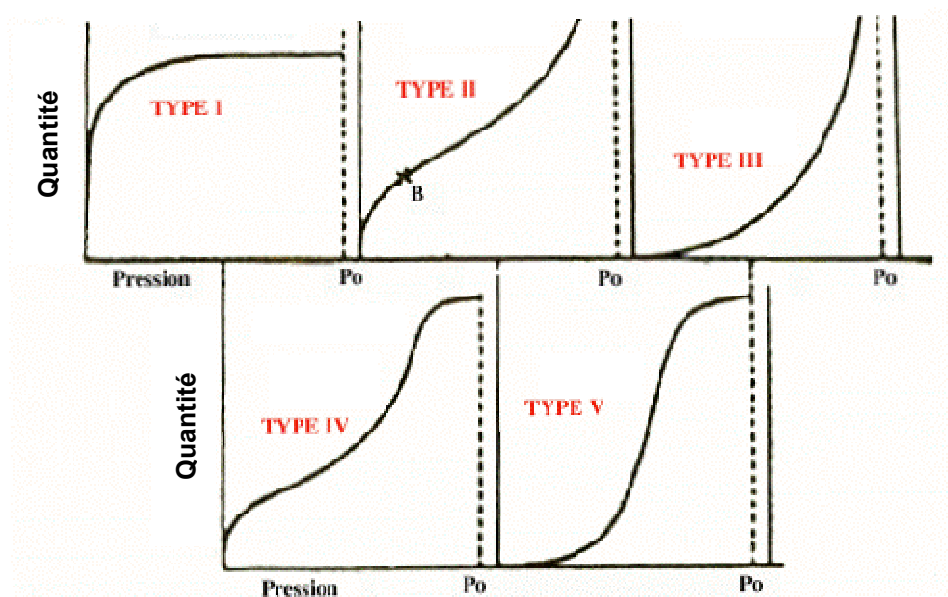


Figure 2.1 : Les cinq types d'isothermes de la classification de BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (1938).

Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de l'adsorption sur des solides non poreux. Les types I, IV et V apparaissent dans le cas de solides poreux. Un sixième type d'isotherme (en escalier), rencontré moins fréquemment, a été ajouté par la suite à cette classification. Pour de plus amples détails, il est conseillé de se référer à la thèse de REY-HANOT (1999).

Pour chaque couple gaz-solide étudié, l'obtention d'une isotherme d'adsorption va ainsi permettre d'obtenir des informations sur l'interaction adsorbant/adsorbé et sur la microstructure du solide. De plus, la mise en équation des isothermes permet d'atteindre des grandeurs thermodynamiques ainsi que la surface spécifique développée par le solide. Dans le cadre de cette étude, la Figure 2.2 montre que la mesure de la surface spécifique de la neige par adsorption de méthane à 77 K aboutit à l'obtention d'isothermes de type II [LEGAGNEUX ET AL., 2002].

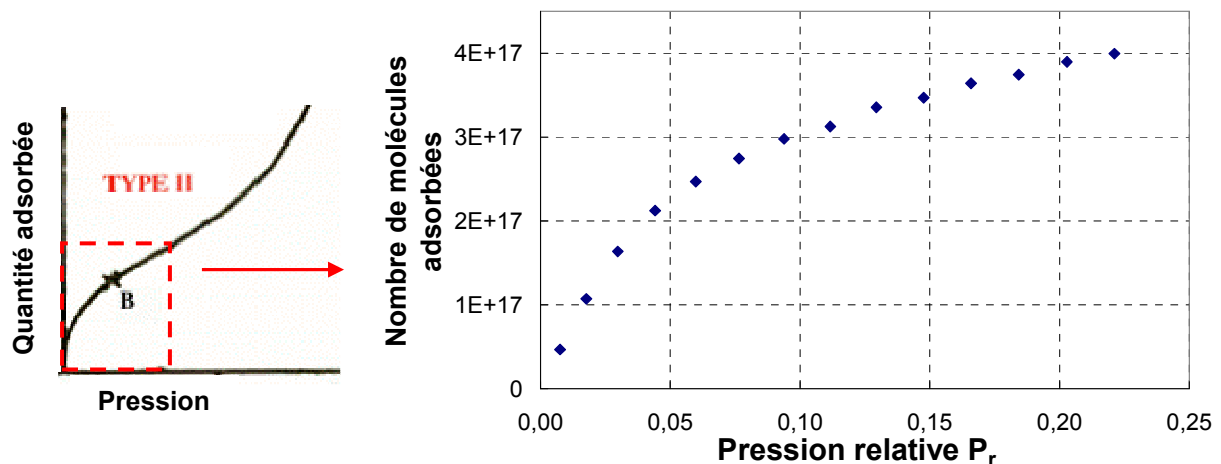


Figure 2.2 : Exemple d'une isotherme d'adsorption du méthane sur un échantillon de neige à 77 K, caractéristique du type II tel que défini par BRUNAUER ET AL. (1938).

2.1.3. MODELE D'ADSORPTION SUR LES SOLIDES NON POREUX

Plusieurs théories ont été élaborées pour interpréter la forme des isothermes d'adsorption. LANGMUIR (1916) le premier considéra que la fraction θ de solide recouverte d'adsorbé, également appelée taux de recouvrement, ne pouvait excéder l'unité, soit une monocouche :

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} \leq 1 \quad (2.2.)$$

où N_m , appelé la capacité monocouche, correspond au nombre de molécules adsorbées à la monocouche. Langmuir a proposé un modèle cinétique d'adsorption dans lequel chaque molécule s'adsorbe sur un site bien défini avec une énergie indépendante du recouvrement.

Plus tard, le phénomène d'adsorption étendu aux couches supérieures ($\theta > 1$) a été admis comme un cas plus général et le recouvrement monocouche s'est révélé comme un cas particulier. BRUNAUER ET AL. (1938) ont proposé un modèle multicouches pour les surfaces homogènes (appelé B.E.T.) qui est une extension du modèle de Langmuir et où chaque molécule adsorbée est un site d'adsorption pour la molécule de la couche suivante.

2.1.3.1. Le modèle B.E.T.

Les hypothèses sur lesquelles s'appuie ce modèle sont les suivantes :

- dans le cas de la physisorption, une molécule de vapeur interagit avec la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Le champ de potentiel électrostatique fluctue spatialement sur la surface de la neige et présente des minima locaux qui constituent des sites potentiels d'adsorption pour les molécules de gaz. Pour simplifier le problème, les auteurs négligent cette disparité et considèrent que tous les sites d'adsorption sont identiques et présentent une énergie d'adsorption Q_{ads} pour la couche $i = 1$;
- les interactions latérales entre molécules de gaz d'une même couche sont négligées ;
- lorsque la pression du gaz tend vers la pression de vapeur saturante P_0 , le gaz se condense à la surface du solide et le taux de recouvrement θ tend vers l'infini. Par conséquent, les molécules de gaz peuvent s'adsorber sur plusieurs couches ;
- dans les couches supérieures, l'interaction solide/gaz est peu à peu remplacée par une interaction gaz/gaz et l'énergie d'adsorption tend progressivement vers l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat Q_L . Pour simplifier, les auteurs supposent $Q_{ads_i} = Q_L, \forall i > 1$;
- chaque couche i est en équilibre avec ses voisines (Figure 2.3).

Les équilibres d'adsorption/désorption entre les couches successives peuvent s'écrire :

$$b_i S_{i-1} P = a_i S_i \exp\left(-\frac{Q_{ads_i}}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Le terme de gauche représente le flux de molécules qui s'adsorbent dans la couche i ; il est proportionnel à la pression partielle de l'adsorbat et au nombre de sites disponibles, donc à la surface de la couche inférieure $i-1$. Le terme de droite, correspondant au flux de molécules qui se désorbent de la couche i , est proportionnel à la surface de cette couche et du rapport entre l'énergie d'adsorption Q_i et l'énergie d'agitation thermique (RT). a_i et b_i sont des constantes.

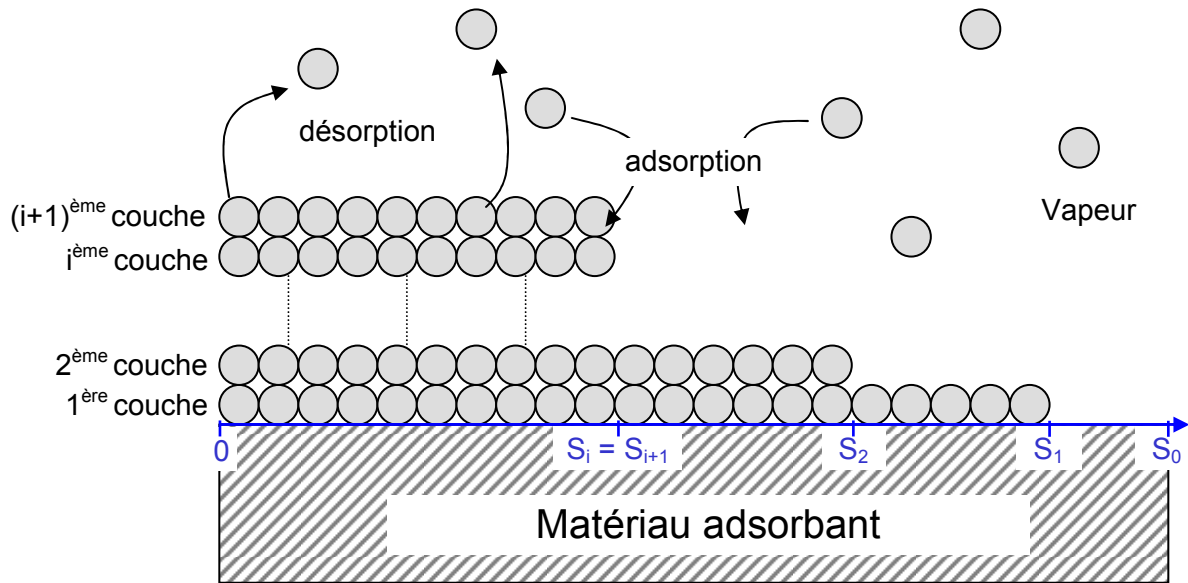


Figure 2.3 : Représentation de l'interface adsorbant/adsorbat dans le modèle B.E.T. Un équilibre dynamique existe entre la couche i , occupant une surface S_i , et ses voisines (d'après LEGAGNEUX, 2003).

Après un traitement mathématique, on obtient la forme définitive de l'équation de l'isotherme d'adsorption suivant le modèle B.E.T. :

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{C P_r}{(1 - P_r)(1 - P_r + C P_r)} \quad (2.4)$$

avec C la constante B.E.T. , définie comme suit :

$$C = \exp\left(\frac{\Delta Q}{RT}\right) \quad (2.5)$$

$\Delta Q = Q_{\text{ads}} - Q_L$ étant la chaleur nette d'adsorption (J.mol^{-1}). C est la valeur qui va différencier les isothermes de type II ($C > 2$) et III ($C < 2$).

2.1.3.2. Surface spécifique et chaleur d'adsorption

A partir des isothermes obtenues expérimentalement, il est possible de déduire la capacité monocouche (N_m) et la constante B.E.T. (C) pour calculer les valeurs de surface spécifique et de chaleur nette d'adsorption ΔQ . Pour cela, l'expression (2.4) est réécrite sous la forme linéaire $Y = a P_r + b$, avec :

$$\begin{cases} Y = \frac{P_r}{N_{ads}(1 - P_r)} \\ a = \frac{C - 1}{N_m C} \\ b = \frac{1}{N_m C} \end{cases} \quad (2.6)$$

La courbe $Y = f(P_r)$ est appelée « transformée » B.E.T. et permet d'obtenir une droite dans le domaine de validité de la théorie B.E.T, c'est-à-dire dans le domaine de formation de la monocouche (Figure 2.4).

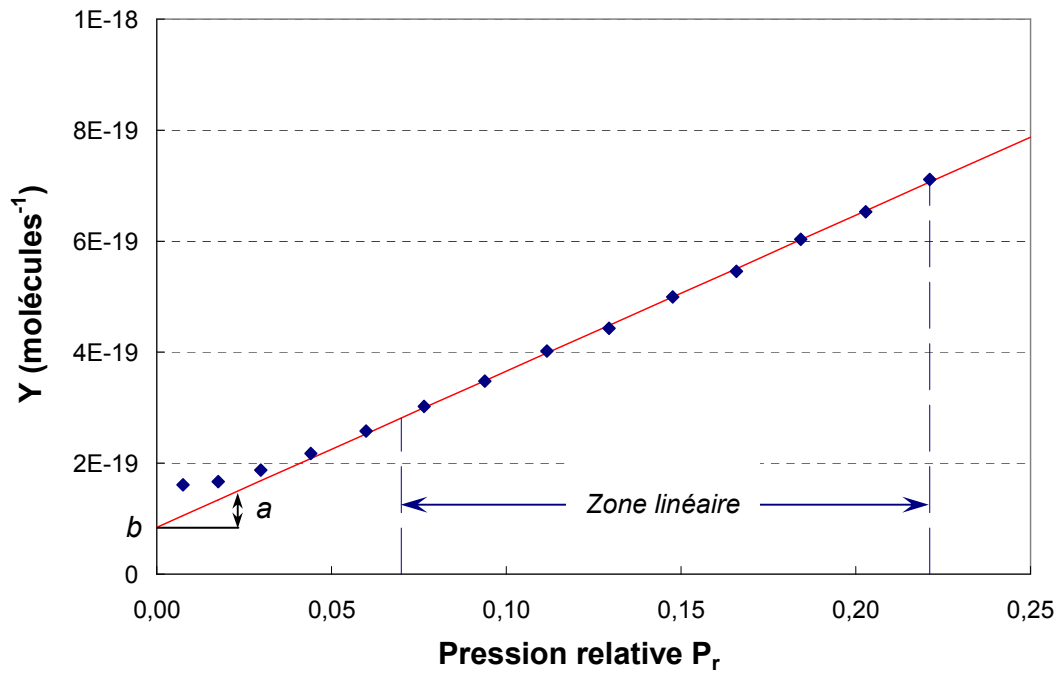


Figure 2.4 : Transformée B.E.T. d'une isotherme d'adsorption du méthane sur un échantillon de neige à 77 K. La transformée est linéaire dans l'intervalle de pressions réduites comprises entre 0,07 et 0,22. La pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) de cette partie linéaire permettent de déterminer la surface spécifique de l'échantillon.

Pente, a , et ordonnée à l'origine, b , de la zone linéaire de la transformée B.E.T. sont liées à la capacité monocouche et à la constante B.E.T. :

$$\begin{cases} N_m = \frac{1}{a + b} \\ C = \frac{a}{b} + 1 \end{cases} \quad (2.7)$$

La connaissance de ces paramètres permet de calculer directement la surface spécifique de l'échantillon, SS (généralement en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), ainsi que la chaleur nette d'adsorption du gaz sur la glace, $\Delta Q_{\text{adsorbat}}$ (en $\text{J}.\text{mol}^{-1}$) :

$$\begin{cases} SS = \frac{N_m \sigma_m}{m} \\ \Delta Q_{\text{adsorbat}} = Q_{\text{ads}} - Q_L = RT \ln C \end{cases} \quad (2.8)$$

σ_m représente la surface occupée par une molécule du gaz adsorbé sur la monocouche et m est la masse de l'échantillon.

2.1.3.3. Critique du modèle

Le fait que les transformées B.E.T ne soient linéaires que sur une plage restreinte de pressions réduites, généralement comprise entre 0,05 et 0,35, trahit les principales limites du modèle. D'une part, une décroissance progressive de l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement devrait être prise en compte ($Q_1 > Q_2 > \dots > Q_L$), l'effet de l'adsorbant sur les molécules adsorbées se faisant sentir au-delà de la monocouche. D'autre part, les interactions latérales entre molécules adsorbées ne devraient pas être négligées afin d'éviter une évaluation erronée des quantités adsorbées à haute pression.

Mais la complexité des équilibres mis en jeu impose un certain nombre d'approximations théoriques ainsi que des limitations et incertitudes expérimentales. Au demeurant, ce modèle a prouvé son efficacité sur une très large gamme d'adsorbants et d'adsorbats et reste à ce jour le procédé de référence pour déterminer la surface spécifique de matériaux divisés par adsorption. La technique mise au point par LEGAGNEUX ET AL. (2002) fait appel à ce principe et permet de mesurer l'isotherme d'adsorption du méthane sur la glace à la température de l'azote liquide (77 K). Ils ont perfectionné leur dispositif pour l'adapter au maximum aux contraintes imposées par le matériau neige, ont proposé un protocole opératoire limitant les risques d'erreurs expérimentales et ont identifié un certain nombre d'artefacts.

2.2. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR ISOTHERME D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption interprétées par la théorie B.E.T. apportent de nombreux renseignements quantitatifs relatifs à la surface de la glace. Pour tracer une isotherme, nous utilisons une méthode volumétrique dont le principe est expliqué ci-après (pour plus de détails, se référer à LEGAGNEUX ET AL., 2002).

2.2.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Le principe de la méthode consiste à mesurer le nombre de moles adsorbées pour une pression donnée. Pour cela nous introduisons un gaz considéré comme parfait, du méthane, dans une enceinte de volume V_i connu, où le vide a été préalablement fait (Figure 2.5). En mesurant la pression P_1 dans l'enceinte, le nombre de moles de méthane n_1 qui s'y trouvent est donné par l'équation d'état des gaz parfaits : $P V = n R T$. Le méthane est alors détendu vers une seconde enceinte contenant de la neige et une pression d'équilibre P_2 est atteinte. Connaissant le volume V_m laissé libre par la neige dans la seconde enceinte, on en déduit le nombre total de moles de gaz, n_2 . La conservation de la matière permet de calculer le nombre de moles adsorbées : $n_{ads} = n_1 - n_2$.

Un point d'une isotherme est ainsi obtenu. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1.3.2 (« Surface spécifique et chaleur d'adsorption »), il faut l'intégralité de la zone de linéarité pour exploiter correctement une isotherme. Pour minimiser le temps de mesure, nous avons choisi une méthode par incréments successifs [CHAIX, 1997] qui consiste à augmenter progressivement P_1 sans purger la ligne entre deux points.

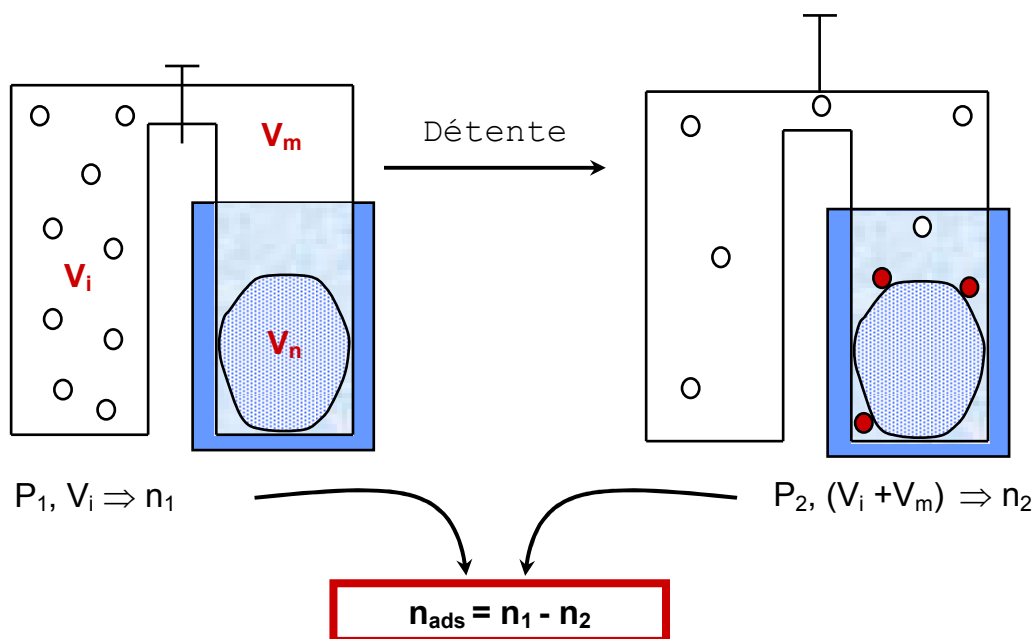


Figure 2.5 : Schéma simplifié de la méthode de mesure. Après avoir fait le vide sur l'ensemble de la ligne, on introduit du méthane à la pression P_1 . Connaissant V_i , on calcule le nombre de moles n_1 grâce à l'équation des gaz parfaits. Après la détente vers V_m , on mesure une pression P_2 , dont on déduit n_2 . Le nombre de moles étant conservé, on obtient le nombre de moles adsorbées n_{ads} .

L'adsorption du méthane sur la neige est réalisée à la température de l'azote liquide car elle n'est observable qu'à basse température. Tout comme pour la conservation des échantillons de neige, l'avantage de travailler à 77 K est qu'une telle température stoppe le métamorphisme ; la surface spécifique de la neige n'est donc pas altérée pendant la mesure. Enfin, à la pression de vapeur saturante du méthane à 77 K, qui est de 1 294 Pa, la correction des gaz réels est inutile, ce qui justifie l'approximation faite avec l'équation des gaz parfaits.

2.2.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Après la thermalisation de l'échantillon de neige à 77 K et le vide obtenu dans toute la ligne de mesure, deux étapes sont à suivre pour obtenir une isotherme. Il faut d'abord déterminer le volume mort V_m car le volume de neige est variable d'un échantillon à l'autre. La seconde étape consiste ensuite en la réalisation de l'isotherme en suivant la méthode des incréments successifs.

2.2.2.1. Dispositif expérimental

La Figure 2.6 reprend le montage utilisé pour les mesures. Le volume d'introduction V_i est délimité par les vannes 1 à 4. Le volume de détente $V_d = V_{dc} + V_{dh}$ est scindé en deux tronçons : l'un plongé dans l'azote liquide (V_{dc}), l'autre compris entre la vanne 1 et la surface de l'azote (V_{dh}). La neige occupe un volume V_n qui laisse un volume mort : $V_m = V_{dc} - V_n$. La vanne 1 sépare le volume d'introduction du volume de détente et une tubulure en U plongée dans l'azote permet de thermaliser les gaz introduits avant leur contact avec la neige ; on limite ainsi les risques de recuit des échantillons.

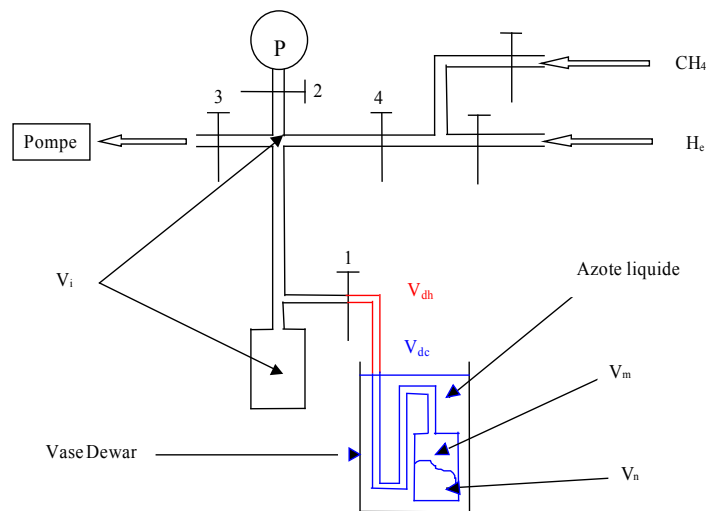


Figure 2.6 : Dispositif expérimental. P désigne le manomètre. Les vannes principales sont numérotées : la vanne 1 sépare l'enceinte d'introduction de l'enceinte de détente ; la vanne 2 isole le manomètre du reste de la ligne de mesure.

Le manomètre (*Baratron MKS Instruments*, gamme 10 Torr, symbolisé par la lettre P) est le point central de la ligne de mesure dont il peut être isolé par la vanne 2. Une pompe turbomoléculaire, secondée par une pompe à membrane, permet d'atteindre une pression inférieure à la limite de détection de notre capteur, 1 mTorr.

2.2.2.2. Mesure du volume mort

La mesure du volume mort est capitale pour la qualité des mesures. La manipulation la plus délicate consiste à transvaser l'échantillon de neige, sans en perturber la structure, dans l'enceinte porte-échantillons. Pour limiter le recuit de la neige et la condensation de vapeur d'eau dans l'enceinte, nous utilisons une chambre froide à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'effectuer toutes les opérations de transfert. Une fois l'enceinte refermée hermétiquement, elle est raccordée au reste du système de mesure et thermalisée à la température de l'azote liquide.

Pour déterminer V_m , on utilise de l'hélium car ce dernier présente l'intérêt de ne pas s'adsorber sur la neige à 77 K. Sa détermination repose exactement sur le même principe tel que défini à la Figure 2.5. Le bilan molaire de cette opération aboutit à la relation suivante :

$$V_m = \frac{P_1}{P_2} \frac{T_c}{T_h} V_i - (V_i + V_{dh}) \frac{T_c}{T_h} \quad (2.9)$$

où P_1 et P_2 désignent les pressions dans le système avant et après détente du gaz et T_c et T_h sont respectivement les températures ambiante et de l'azote liquide (77 K).

2.2.2.3. Isotherme d'adsorption

Après la mesure du volume mort, le vide est à nouveau fait dans le système et la mesure de l'isotherme peut alors être réalisée. Le principe a été expliqué au paragraphe 2.2.1 (« Principe de la méthode ») : l'isotherme est tracée point par point en suivant la méthode des incréments successifs. Le nombre total de moles adsorbées après le $n^{\text{ième}}$ incrément est calculé selon l'équation :

$$N_{ntads} = \left[\frac{V_i}{RT_h} \sum_{k=1}^n (P_1^k - P_2^k) - \frac{P_2^n}{R} \left(\frac{V_{dh}}{T_h} + \frac{V_m}{T_c} \right) \right] \times \frac{N_a}{m} \quad (2.10)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro et m la masse de l'échantillon.

Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'une pression réduite de 0,22 soit atteinte, ce qui marque la fin de la zone de linéarité pour l'équation B.E.T. dans le cas de l'adsorption du méthane sur la glace à 77 K. Tout au long de la mesure, pour garantir la justesse des bilans molaires, la température de la pièce et le niveau d'azote liquide sont maintenus constants. L'ensemble de ces opérations, c'est-à-dire la mesure complète de la surface spécifique d'un échantillon de neige, nécessite environ 3h30.

2.2.2.4. Reproductibilité et précision

La reproductibilité représente la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne au cours d'une série d'expériences réalisées par différents manipulateurs sur le même échantillon. LEGAGNEUX ET AL. (2002) la situent à 6 % pour un intervalle de confiance à 2σ . Cela signifie qu'il y a 95 % de chances pour que deux mesures consécutives diffèrent de moins de 6 %.

La précision de la mesure rend compte de l'écart entre la valeur mesurée et la valeur réelle. Elle prend en compte les fluctuations statistiques mais également les approximations consenties par la théorie B.E.T. LEGAGNEUX ET AL. (2002) l'estiment à 12 % de la valeur mesurée. Pour tester la validité d'un résultat, ils suggèrent de comparer la valeur de chaleur

nette d'adsorption du méthane sur la glace obtenue avec la valeur de référence. Celle-ci a été déterminée sur la base de leurs 176 mesures : $\Delta Q_{\text{CH}_4, \text{ glace}} = 2\,240 \pm 200 \text{ J.mol}^{-1}$.

2.2.2.5. Artefacts

Une liste des artefacts les plus fréquents et de leurs effets attendus est proposée dans LEGAGNEUX ET AL. (2002). L'artefact probablement responsable de la forte dispersion des résultats obtenus par de précédents auteurs depuis 1967 pour des mesures de surface spécifique par adsorption (cf. § 1.4.4.2 : « Par adsorption de gaz ») concerne la condensation de glace amorphe à très basse température. Ceci est possible, par exemple, lorsque le vide est créé dans le container de mesure avant qu'il ne soit complètement thermalisé à 77 K. Dans cette situation, les gradients de température provoquent la sublimation des parties chaudes, la diffusion de vapeur d'eau, très rapide sous vide et sa condensation sur les parties froides. MAYER ET PLETZER (1987) ont montré que la glace générée dans ces conditions est microporeuse et que sa surface spécifique atteint plusieurs centaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, alors que celle de la neige naturelle est de l'ordre de quelques centaines de $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. Ceci peut donc conduire à une forte surestimation de la surface spécifique. La condensation de glace amorphe est le seul processus connu qui permette d'expliquer les valeurs incroyablement élevées (jusqu'à $77\,000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$) de JELLINEK ET IBRAHIM (1967).

Un autre artefact a été mis en évidence au début de ce travail (cf. Article 4), après la publication des travaux de LEGAGNEUX ET AL. (2002). Il concerne l'adsorption possible de méthane sur les parois d'inox du container de mesure à 77 K et n'avait pas été suspecté jusqu'alors. Sa prise en compte montre que la surface spécifique des échantillons était systématiquement surévaluée. La réalisation d'une isotherme d'adsorption sur un container d'inox vide nous a permis de déterminer la chaleur nette d'adsorption du méthane sur l'inox : $\Delta Q_{\text{CH}_4, \text{ inox}} = 1300 \text{ J.mol}^{-1}$.

La non-linéarité des phénomènes d'adsorption ne permet pas *a priori* de prendre en compte cet artefact en soustrayant simplement la surface du container à la surface totale mesurée de l'échantillon. Les isothermes biaisées ont donc été réinterprétées en traitant simultanément les deux équilibres d'adsorption sur la neige et l'inox. La Figure 2.7 montre la relation entre la surface totale de neige corrigée de l'artefact, $S_{\text{tot, réelle}}$, et la surface totale de neige non corrigée, S_{tot} . La relation est parfaitement linéaire sur tout le domaine d'étude, ce qui permet de prendre en compte l'adsorption sur le container de façon très simple.

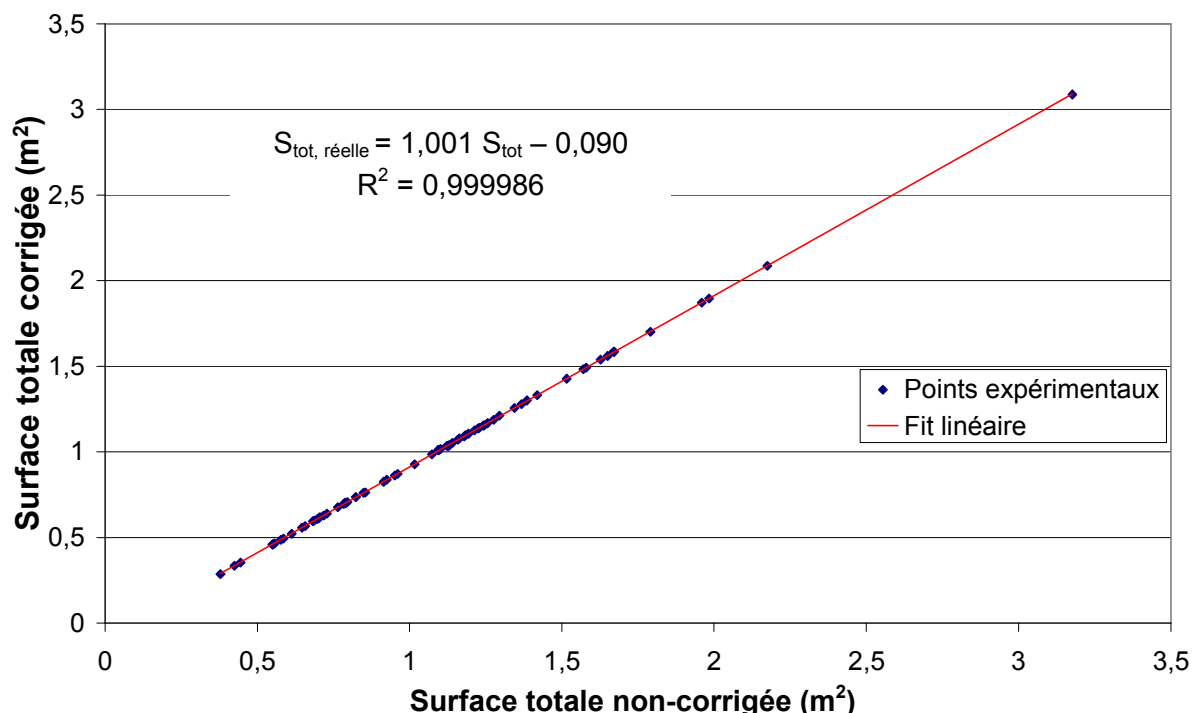


Figure 2.7 : Effet de l'adsorption du méthane sur l'inox des porte-échantillons lors de la mesure de la surface spécifique de neige par adsorption à 77 K. La surface totale de neige est surestimée de 0,09 m² par rapport à la surface réelle.

La surface du container déterminée par isotherme d'adsorption était égale à environ 0,1 m². Le terme correctif de 0,09 m² s'explique par la différence d'énergie d'adsorption du méthane vis-à-vis des deux supports. Lorsque la surface totale de l'échantillon de neige est très faible, la contribution de l'inox devient plus importante que celle de la neige. Les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption s'apparentent progressivement à celles du méthane sur l'inox et en particulier, $\Delta Q_{\text{CH}_4, \text{inox}}$ tend vers 1300 J.mol⁻¹. Ceci est parfaitement cohérent avec les observations précédentes de DOMINE ET AL. (2000).

2.3. EVOLUTION DE L'INDICE DE SURFACE DE NEIGE DU MANTEAU NEIGEUX SUBARCTIQUE D'ALASKA

Nos mesures de surface spécifique et observations du métamorphisme intense du manteau neigeux de type « taïga » ont été réalisées au cours de l'hiver 2003/2004, sur le site du Large Animal Research Station (64°52.9' N, 147°51.9' W) de l'Université d'Alaska à Fairbanks en Alaska Centrale (Figure 2.8).



Figure 2.8. : Carte d'Alaska. La ville de Fairbanks, où se situe notre site d'étude, est matérialisée par une étoile, au centre de l'Alaska.

L'accent a été porté sur la quantification de la capacité du manteau neigeux dans son ensemble à adsorber des espèces chimiques. Nous avons donc cherché à évaluer la surface totale disponible dans le manteau neigeux, par m^2 de surface au sol. Cette grandeur sans dimension (en m^2 de neige par m^2 de sol) a été nommée « Total Surface Area » (cf. § 1.4.4.3 : « Etat de l'art ») par DOMINE ET AL. (2002). Ici, par analogie avec l'indice de surface foliaire (« Leaf Area Index », LAI), nous la nommons « indice de surface de neige » ou « Snow Area Index » (SAI). Dans le but d'alléger la suite du texte, nous utiliserons simplement le sigle « SAI ». Nous avons donc suivi l'évolution de la SAI du manteau neigeux de type « taïga », près de Fairbanks, pendant toute une saison d'hiver.

2.3.1. RESUME DE L'ARTICLE 1

La capacité du manteau neigeux de type « taïga » à échanger des espèces chimiques avec l'atmosphère a été étudiée au cours d'un hiver complet en Alaska Centrale. Les mesures effectuées sur le manteau comprenaient sa stratigraphie, la température, la densité et la

surface spécifique de la neige. A l'instar de l'indice de surface foliaire rencontré dans la littérature, nous définissons l'indice de surface de neige (Surface Area Index, SAI) comme étant la surface de la neige intégrée sur toute la hauteur du manteau, pour 1 m² de surface au sol. Pour une couche de neige donnée, il est facilement calculé par le produit de la surface spécifique avec la densité et la hauteur de cette couche.

L'existence de forts gradients de température dans le manteau neigeux a généré un métamorphisme intense conduisant à la formation d'une épaisse couche basale de givre de profondeur. Les valeurs faibles de surface spécifique et de densité caractérisant cette couche sont à l'origine d'une SAI basse. A la fin de l'automne, une fois le manteau neigeux établi, la SAI est restée à peu près constante, autour de 1 000 m² par m² de sol, tout le reste de l'hiver. Cette valeur est très basse en comparaison du manteau neigeux d'Alert dans l'Arctique, qui vaut environ 2 500 m².m⁻².

Du fait de sa température plus élevée et de sa SAI plus basse que le manteau neigeux arctique, le manteau de type « taïga » est caractérisé par une plus faible capacité d'adsorption d'espèces chimiques. Par conséquent, son impact sur la chimie troposphérique est également plus faible, de même que son pouvoir de transfert d'espèces adsorbées depuis l'atmosphère vers les écosystèmes terrestres. L'ampleur de ce phénomène est illustrée par l'exemple du PCB 28. Le changement climatique pourrait avoir comme effet la transformation d'une partie de la végétation de toundra en taïga. Le manteau neigeux pourrait ainsi passer progressivement du type « toundra » au type « taïga ». Indépendamment de toute augmentation de température, ceci devrait résulter en la réduction significative du transfert atmosphère-sol d'espèces polluantes et de nutriments adsorbés en surface de la neige.

2.3.2. ARTICLE 1 :

EVOLUTION OF THE SNOW AREA INDEX (SAI) OF THE SUBARCTIC SNOWPACK IN CENTRAL ALASKA OVER A WHOLE SEASON. CONSEQUENCES FOR THE AIR TO SNOW TRANSFER OF POLLUTANTS.

A.-S. TAILLANDIER^{1,2}, F. DOMINÉ^{1,2*}, W.R. SIMPSON^{2,3}, M. STURM⁴, T.A. DOUGLAS⁴, AND K. SEVERIN⁵

¹ CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex, France

² Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, 903 Koyukuk Drive, P.O. Box 757320, Fairbanks, Alaska 99775-7320, USA

³ Department of Chemistry, University of Alaska Fairbanks, USA

⁴ U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, P.O. Box 35170, Fort Wainwright, Alaska 99703-0170, USA

⁵ Department of Geology and Geophysics, University of Alaska Fairbanks, USA

* corresponding author: florent@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Abstract

The capacity of the subarctic snowpack to exchange adsorbed chemical species with the atmosphere was investigated over an entire winter in Central Alaska. Measurements included snow stratigraphy, temperature, density and specific surface area (SSA). We define the Snow Area Index (SAI) by analogy to the Leaf Area Index (LAI), as the vertically integrated surface area of snow crystals. Strong temperature gradients inside the snowpack generated an intense metamorphism that formed a thick basal depth-hoar layer with low SSA ($90 \pm 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and density ($200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), resulting in a low SAI. After snowpack buildup in the fall, the winter SAI remained essentially constant around 1000 m^2 per m^2 of ground, much lower than the SAI of the Arctic snowpack at Alert: $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$. Because the subarctic snowpack is warmer and has a lower SAI than the Arctic snowpack, it will be much less efficient in transferring adsorbed pollutants from the atmosphere to terrestrial ecosystems, as illustrated with the example of PCB 28. Global warming will transform some tundra into taiga and the snowpack will change from Arctic to subarctic type. Independently from the temperature increase, this will significantly decrease the atmosphere-to-ground transfer of pollutants adsorbed on snow surfaces.

Introduction

Snow is a material with a high surface area (Dominé et al., 2002), capable of interacting with the atmosphere through processes such as adsorption of trace gases, the trapping of particles and the catalysis of heterogeneous photochemical reactions, thus having a huge impact on polar atmospheric chemistry (Dominé and Shepson, 2002). For example, snow can adsorb semi-volatile organic chemicals (SVOCs). Franz and Eisenreich (1998) observed

that precipitating snow had a capacity for the removal of SVOCs from the troposphere enhanced relative to that of water. This was confirmed by models, that revealed that snow can efficiently scavenge many organic chemicals as vapors or associated with particles (Lei and Wania, 2004). Lei and Wania (2004) calculated that pesticides such as hexachlorocyclohexanes (HCHs) would strongly sorb to snow both in the clouds and during the deposition process. Once deposited, the snow cover represents an active reservoir of trace gases that is supplied by precipitation and dry deposition events. It may subsequently release these trace gases to the atmosphere (Hutterli et al., 2002; Beine et al., 2002; Perrier et al., 2002; Houdier et al., 2002) through processes involved in metamorphism such as those that reduce snow surface area available for gas adsorption (Dominé et al., 2003; Daly and Wania, 2004). In the case of the subarctic snowpack, the release of gases to the atmosphere may be greatly facilitated because of its high air permeability (Sturm and Johnson, 1991).

To quantify air/snow exchanges of adsorbed species, one needs to know the surface area of snow that is accessible to gases. A relevant physical variable is the specific surface area (SSA) of snow, expressed in units of surface area per mass of snow (usually in $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$). Houdier et al. (2002) measured acetaldehyde (CH_3CHO) concentrations in the Arctic snow cover that were fairly well correlated with the evolution of snow SSA, which almost always decreases with time (Cabanès et al., 2002 and 2003). They suggested that adsorption onto snow crystal surface was a mechanism of incorporation of CH_3CHO in the snowpack, although other mechanisms were probably also involved. More recently, Herbert et al. (2005) observed a rapid decrease of SVOC concentrations in snow associated with the aging of the surface layers, especially in the first days following the snowfall. They proposed that this re-emission of contaminants to the atmosphere could be due to the decrease in snowpack SSA.

Up to now, only a few studies have been devoted to the SSA of the snowpack. The only one to investigate the potential of the whole snowpack for the adsorption of trace gases is that of Dominé et al. (2002) who measured what they called the total surface area (TSA) of the Arctic snow cover, once in February and once in April. The definition of the TSA is the vertically integrated surface area of snow (in m^2) per m^2 of ground. It is a dimensionless variable deduced from the sum for all snow layers of the product of SSA ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), density ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$) and thickness (cm) of each layer. Here, by analogy to the leaf area index (LAI) used to characterize surface exchanges between the vegetation and the atmosphere (e.g. Bremond et al., 2005), we propose to rename this variable "Snow Area Index" (SAI). Dominé et al. (2002) observed an increase of the snowpack SAI from $1720 \text{ m}^2.\text{m}^{-2}$ in winter to $2740 \text{ m}^2.\text{m}^{-2}$ in spring corresponding to the increase in snow accumulation. On sea ice, they

measured snowpack SAIs from 3710 m².m⁻² in winter to 1160 m².m⁻² in spring, but stressed that this change merely reflected the large variability in snowpack structure on sea ice rather than any actual temporal trend. Snowpacks other than the Arctic type exist. In subarctic environments, the snowpack shows different characteristics and has been called the taiga snowpack by Sturm et al. (1995). Together with the Arctic snowpack (referred to as "tundra" snowpack by Sturm et al., 1995), it represents one of the most important types of snow cover on Earth, yet there is no data about the SAI of the taiga (or subarctic) snowpack.

To fill this gap we monitored for the first time the evolution of the SAI of the subarctic snowpack during a whole winter to help quantify its potential for gas uptake from and release to the atmosphere. Snowpack stratigraphy, temperature and density profiles were also measured. The crystal morphological changes associated with snow metamorphism were followed using optical and environmental scanning electron microscopes (ESEM). We further derived the rate of decrease of SSA for identified layers. An application to chemical aspects is also given as an example of the possible impact of the subarctic snow cover on atmospheric chemistry. This work complements that of Sturm and Benson (1997) who gave a very detailed characterization of the subarctic snowpack but did not measure SSA or SAI.

Methods

Field measurements

The seasonal subarctic snowpack was studied during winter 2003/2004 at the Large Animal Research Station (LARS) site, at the University of Alaska Fairbanks (64°52' N – 147°44' W). The snowpack was sampled at least weekly or more frequently as dictated by snowfalls. The sampling procedure has been described in Hanot and Dominé (1999) and Dominé et al. (2002). Snow pits with vertical faces were dug to observe the stratigraphy and locate the layers of interest. Density was measured continuously with a resolution of 3 cm in the top of the snowpack and of 5 cm deeper down, regardless of layer boundaries. For SSA measurement, about 100 cm³ of snow was collected in a glass vial with a stainless steel spatula thermally equilibrated with the snow. The vial was immediately immersed in liquid nitrogen to stop metamorphism until its content was transferred to the SSA measurement container in a cold room at -17 °C. Each snow sample was observed and photomacrographs were taken under reflected light with a reflex camera fitted with bellows and a 35 mm macro lens. Additional images were also obtained with an ESEM, as detailed in Dominé et al. (2005).

To assist in the understanding of physical changes in the snowpack, a vertical string of temperature sensors with 7.5 cm spacing, connected to a data logger, was positioned on the study field before the first snowfall. Meteorological data continuously monitored on site included air temperature and wind speed and direction, that were measured at 0.6, 2 and 3 m above the ground surface.

Measurements of the specific surface area of snow

Snow SSA was measured by adsorption of methane at liquid nitrogen temperature (77 K), as detailed in Legagneux et al. (2002). A mathematical treatment (Brunauer et al., 1938) was applied to the obtained adsorption isotherm to derive the SSA. The method has a reproducibility of 6 % and an accuracy better than 12 % (Legagneux et al., 2002). In comparison to the work of Legagneux et al. (2002), the shape of the stainless steel container holding the snow sample and of the tubing connecting it to the pump were modified to reduce pumpdown time and to facilitate the transfer of the snow into the container. The volume of the container holding the snow was reduced to half its previous value in this new configuration.

Since that paper, an experimental artifact due to CH₄ adsorption on the stainless steel walls of the container holding the snow was also detected, as already mentioned by Legagneux et al., (2004). Its effects were quantified by measuring the adsorption isotherm of CH₄ on the empty container and corrected by considering simultaneously both adsorption equilibria on the stainless steel and on the snow. The magnitude of the correction increased with decreasing surface area of the sample. It was less than 10 % for samples with a surface area greater than 1 m² (this applies to > 90 % of samples) and increased to 50 % below 0.2 m².

Results

Meteorology

Central Alaska is marked by a cold continental climate with dry winters. It is characterized by an annual mean in precipitation of 270 mm with maximum precipitations in summer, the driest month being April (<http://climate.gi.alaska.edu>). The study site has been chosen for its open forest conditions, in a clearing. Central Alaska is not very windy resulting in frequent strong temperature inversions. Over the winter, wind speed did not exceed 4.5 m.s⁻¹ (16 km.h⁻¹) at 3 m height (Figure 1). Wind speed was somewhat higher at the end of winter. Snow accumulation was low: the snowpack reached its maximum height of 55 cm by mid-

March (Figure 1) but most of the accumulation took place in November and December. This was a typical winter season, as the mean maximum height over the last 60 years is 57 ± 20 cm (<http://climate.gi.alaska.edu>). The snowpack formed from light precipitations, a few centimeter thick at the most, in contrast to the heavy snowfalls encountered in Alpine environments. The reconstruction of air mass back-trajectories indicated that air masses producing snow were generally coming from the Bering Sea, losing most of their humidity across Southwest Alaska. The snow cover lasted over 5 months, from the end of October to mid-April. The onset of snowpack buildup was a bit late, as it usually starts in early October. Air temperature averaged -15 °C throughout this time period (60 cm above the ground surface), with a mean of -23 °C in December/January (Figure 1). Once snow first deposited, the snow/ground interface remained frozen, with an average temperature of -3.6 °C between 10 November and 1 April with a minimum of -5.7 °C on 1 February. The cold atmosphere temperature together with a thin snowpack allowed the establishment of strong temperature gradients, reaching a maximum of 200 °C.m⁻¹ when the snowpack was only 15 cm deep in early season (Figure 1).

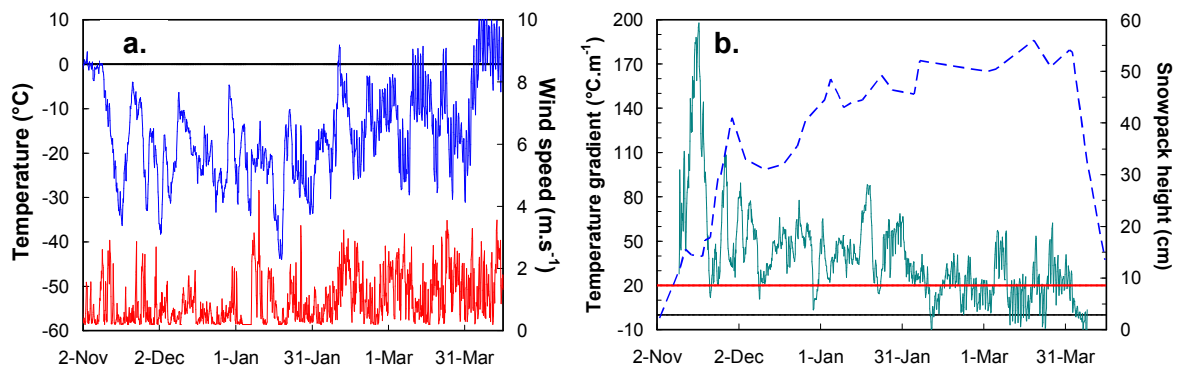


Figure 1. (a) Air temperature and wind speed, respectively 60 cm and 3 m above the ground surface during the winter 2003/2004 at the LARS site, Central Alaska. (b) Mean temperature gradient in the snowpack and snowpack height (dotted line). The temperature gradient is calculated between the snow/ground interface and the buried sensor closest to the top of the snowpack. The critical temperature gradient of 20 °C.m⁻¹ thought to be necessary for depth-hoar development (Akitaya, 1974; Marbouty, 1980; Colbeck, 1983) is marked by a horizontal line.

Snow stratigraphy

Because of the location of the study site, falling snow was not intercepted by the canopy, providing a homogenous snow cover. The study area was fairly planar and gently south sloping, enabling a good reproducibility between contiguous snow pits. This kind of open forest landscape is reasonably representative of Fairbanks surroundings and the observed stratigraphy corresponds well to what Sturm et al. (1995) called a taiga snowpack with the stratigraphic sequence close to that described in Sturm and Benson (1997). It is clear, however, that in forested areas, snow accumulation and SAI will be smaller, as up to 40 % of

precipitation can be lost to interception/sublimation by the canopy (e.g. Hedstrom and Pomeroy, 1998).

The evolution of crystal morphology was observed throughout the winter in a layer near the base of the snowpack, fallen on November 10th (Figure 2). In contrast to isothermal metamorphism, where crystal shapes remain recognizable after weeks or even months (Legagneux et al., 2003), here the strong temperature gradient generates large water vapor fluxes that accelerate metamorphism. Changes in grain shapes are readily observable after a few hours (Figure 2b). Facets grow and initial crystals are not recognizable after a couple of days (Figure 2c). While developing, they become striated (Figure 2d). After about two weeks, they are fully transformed into depth-hoar (faceted hollow crystals of usually hexagonal symmetry), as seen in Figure 2e. They subsequently keep growing under the continuous water vapor flux. In late March, many depth-hoar crystals exceeded 10 mm in size. The size of a snow crystal is not well defined in the literature (e.g. Aoki et al., 2000). Here the grain size, determined in the field, is taken as the average of the largest dimensions of a statistically relevant collection of crystals within a layer.

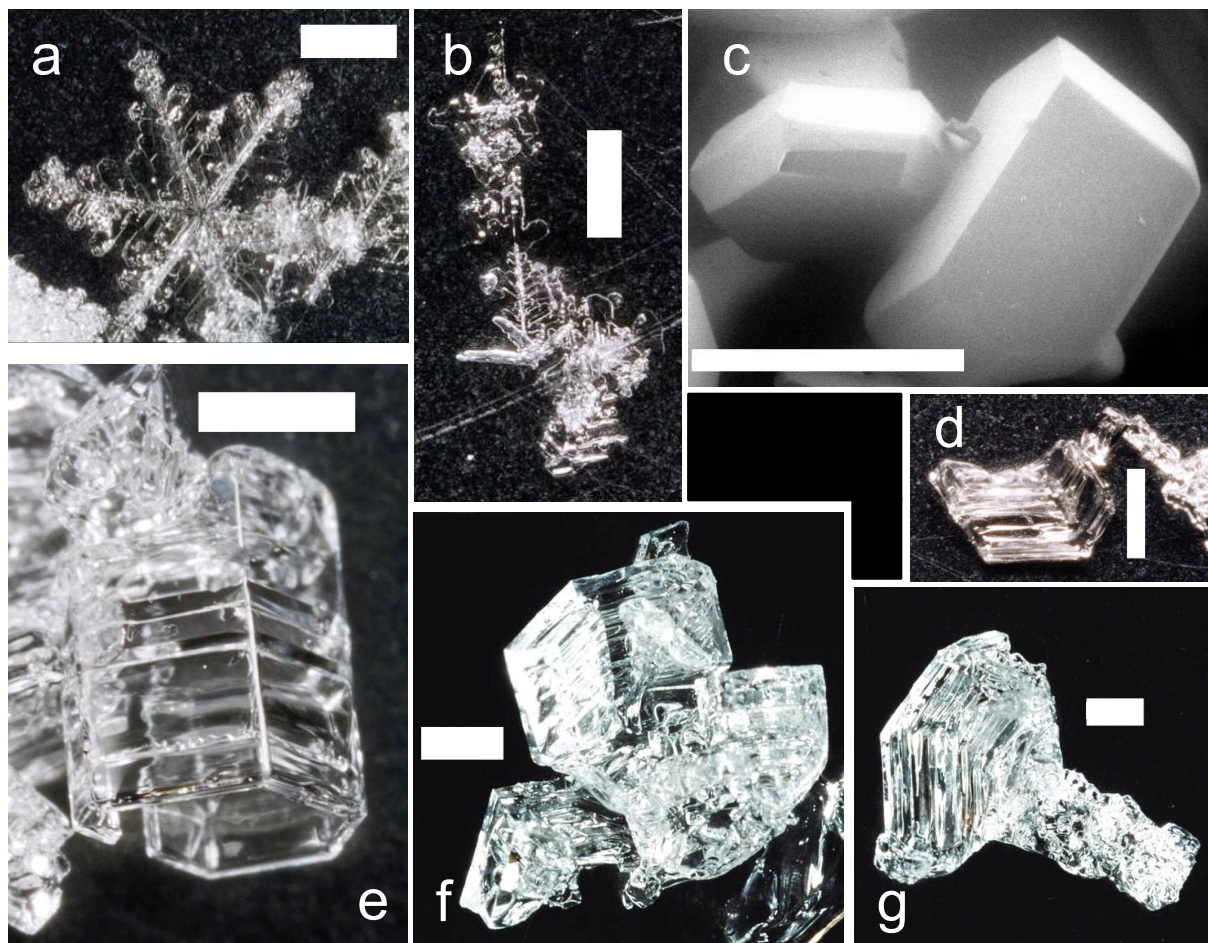


Figure 2. Evolution of crystal morphology of the snow layer fallen on 10 November. Scale bars: 1 mm (except for (c) where it is 200 µm). (a) Fresh dendritic crystal. (b) Decomposing dendritic crystal a few hours later. (b) One and a half day old faceted crystal. (d) One week old striated crystal. (e), (f) and (g) Depth-hoar crystals of increasing age: 3, 5 and 12 weeks, respectively.

This temporal evolution is also seen in a vertical section of the snowpack: recognizable precipitated crystals at the top, turning to faceted crystals a few centimeters down and finally fully developed depth-hoar crystals in the bottom part of the pack. Figure 3 represents four stages in the evolution of the snowpack during winter 2003/2004. In the stratigraphies presented, what distinguishes a layer from another is an abrupt change in at least one aspect between the strata above and below (according to the definition of a snow layer in the International Classification of Seasonal Snow on the Ground, ICSSG, Colbeck et al., 1990). There is no layer limit when the grain transition is continuous and delicate to spot precisely.

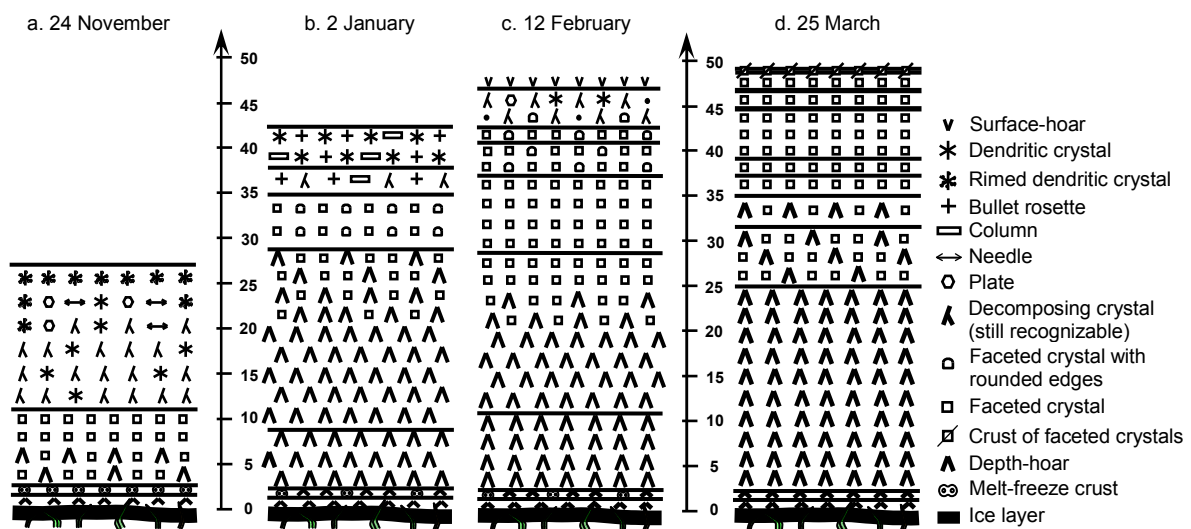


Figure 3. Stratigraphy of the natural snowpack on the ground at four different stages of winter 2003/2004.

Following the first snowfalls of the season, rain, freezing rain and snow falls alternated for a week. This formed a basal ice layer 1 to 2 cm thick that was covered up by a 1.5 cm thick snow layer, above which a hard melt/freeze crust 1 cm thick formed. Except for blades of grass breaking through it, the basal ice layer looked airtight in early winter, preventing most of the vapor flux from the ground from penetrating the snowpack (see picture exemplifying a basal ice layer: class 8bi in ICSSG, Colbeck et al., 1990). The uppermost crust consisted of submillimetric rounded refrozen crystals and was still permeable. In January however, it had started to metamorphose, leading to the growth of depth-hoar crystals within the crust itself. With ongoing metamorphism, depth-hoar crystals in the lower part of the snowpack (between 2.5 and 11 cm in height) developed to form non-cohesive vertical “chains of grains” (see figure 7 in Dominé et al., 2001), while still increasing in size, up to 10 mm in February. The upper part of the snowpack also kept metamorphosing, with faceting involving newly precipitated layers. Limits between layers became less and less visible with metamorphism and depth. As spring approached, daily thermal cycling increased, enhancing transient

temperature gradients in the top few centimeters of the snowpack. This accelerated the metamorphism of new snow, relative to the early part of winter.

At the end of the winter, a continuous 25 cm layer of depth-hoar was visible at the base of the snowpack (Figure 3d). Crystal sizes increased from 3-4 mm at the top of this layer, to up to 15 mm under the former melt/freeze crust that had completely metamorphosed into hard depth-hoar. The thick basal ice had also metamorphosed during the winter with visible depth-hoar crystals growing on its upper side. A thin fragile wind crust also formed on the surface in late March following a mild wind event (Figure 3d).

Specific surface area of snow layers

Density and SSA profiles at the four stages described in Figure 3 are shown in Figure 4. Most of these values were measured. The few that were not were estimated from layers of similar aspect and properties. Fresh snow density was in the range 20 to 90 kg.m⁻³. Because of the strong metamorphism, snow transformed fast and so did density: from 100 kg.m⁻³ for a day-old snow, it increased with faceting and hollowing, up to approximately 200 kg.m⁻³ for depth-hoar. In November, as snowfalls were more frequent, a wide range of densities was observable in the snowpack. Then density tended to homogenize in the lower layers because compaction was compensated by upward water vapor fluxes resulting in mass losses. As observed by Sturm and Benson (1997), the late season snowpack density in Fairbanks was fairly constant with height, in contrast to Arctic snowpacks, where wind-packed layers up to 520 kg.m⁻³ in density alternate with much lighter depth-hoar layers (Dominé et al., 2002).

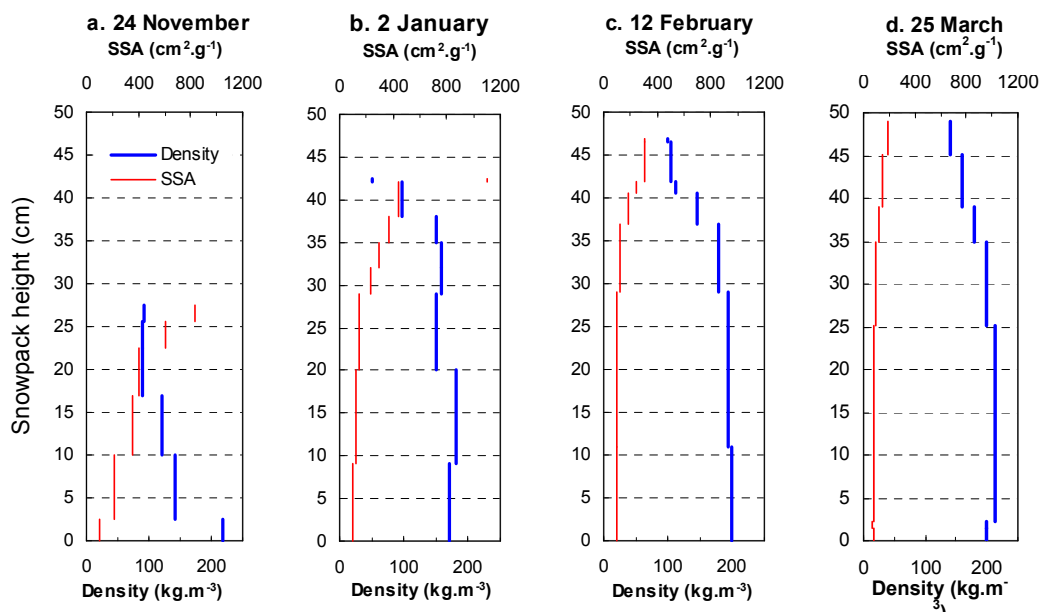


Figure 4. Density (kg.m⁻³) and SSA (cm².g⁻¹) profiles at four stages of the winter season.

As SSA decreases with snow aging (Taillandier et al., in preparation), it decreased with depth inside the snowpack. Freshly fallen snow SSA values ranged from about $800 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ for bullet rosettes and columns to $1171 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ for very rimed dendritic snow. A day after a snowfall, when crystals were still recognizable, SSA had generally decreased to half its initial value. SSA of well faceted crystals, regardless of their initial shape, was approximately $200 \pm 50 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ and dropped to $90 \pm 20 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ for depth-hoar. In early winter, the snowpack SSA values showed a wide range in the snowpack (Figure 4a). Later on, with the growth of depth-hoar at the bottom of the snowpack and the rarer snowfalls, SSA showed moderate values at the top, dropped in the first few centimeter and then leveled off to a value lower than $100 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ corresponding to depth-hoar (Figure 4d).

Snow Area Index

The SAI of the snowpack was deduced by summing the SAI of all snow layers, as done by Dominé et al. (2002), who used the term TSA instead of SAI:

$$SAI_{\text{snowpack}} = \sum_i SSA_i h_i \rho_i \quad (1)$$

with h the height of layer i and ρ its density. Figure 5 shows the SAI evolution obtained for the whole winter. The accuracy is estimated at 16 %. As the snowpack built up, the SAI increased, reaching 1460 m^2 of snow surface area per m^2 of ground at the end of November. Because of reduced precipitation in winter relative to fall and because of the decrease in SSA of each snow layer, the SAI actually dropped from its late fall maximum down to a value around $1000 \text{ m}^2.\text{m}^{-2}$ at the end of winter.

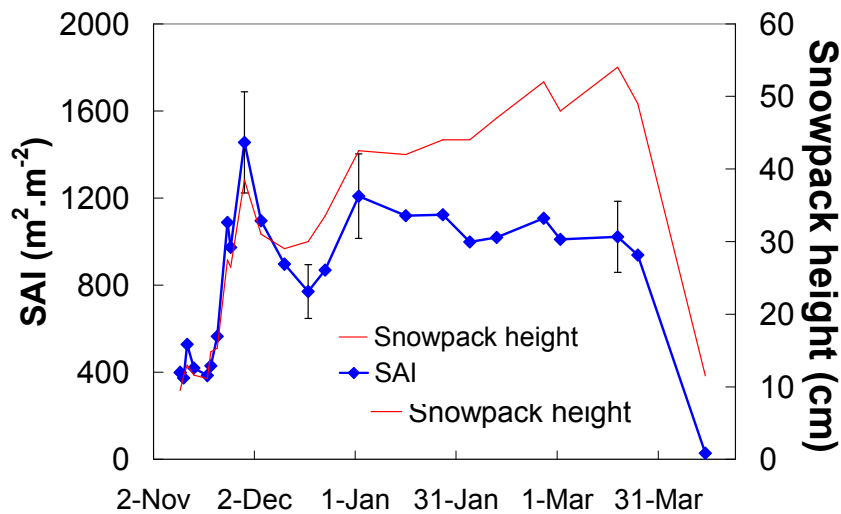


Figure 5. Evolution of the Snow Area Index (SAI) and of snowpack height over the winter season.

Discussion

Vertical distribution of the SAI

Surface snow layers are more likely to interact with the atmosphere than deeper layers. It is thus interesting to determine how the SAI is distributed vertically. This was determined using equation (2):

$$\frac{d \text{SAI}}{dz} = \text{SSA} \times \rho \quad (2)$$

where z is the snowpack depth. The vertical distribution of SAI at four stages of winter is given on Figure 6. In November, frequent precipitations resulted in a high SAI at the top of the snowpack. The rapid metamorphism driven by strong early season temperature gradients (Figure 1) resulted in a fast decrease in SSA and hence SAI with depth. On the contrary, in late winter (February and March), rare precipitations and the fact that most of the snowpack had already metamorphosed to depth-hoar resulted in a fairly homogeneous vertical distribution of SAI. Figures 5 and 6 show that even though from January onwards the snowpack SAI is almost constant, the SAI of the surface layers decrease significantly. Depending on snowpack ventilation and on how deep snow layers are accessible to atmospheric gases, the actual potential of the subarctic snowpack for exchange with the atmosphere may in fact decrease over the winter. The detailed modeling of species migration in the snowpack will be needed to fully describe this effect.

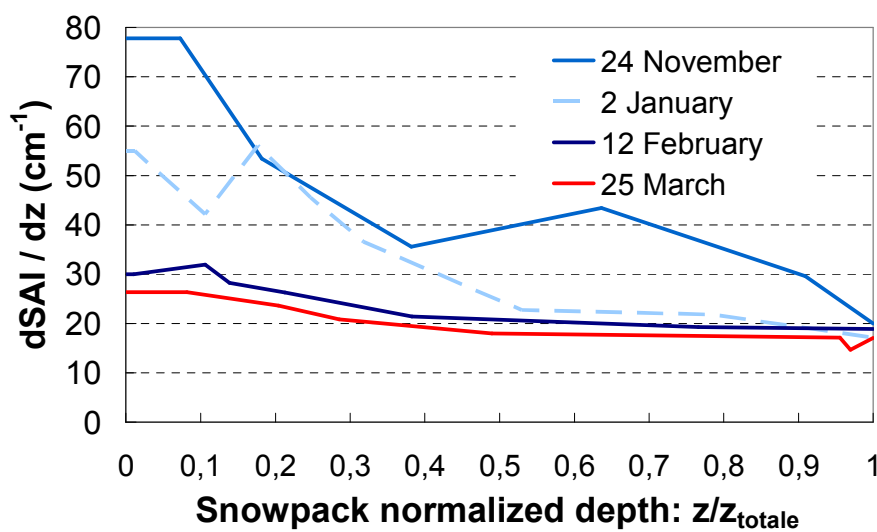


Figure 6. Vertical distribution of SAI as a function of normalized depth. SAI values were 1088, 1208, 1019 and 938 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ on 24 November, 2 January, 12 February and 25 March respectively.

It is interesting to compare the SAI of the subarctic snowpack to that of the Arctic snowpack at Alert (Canadian Arctic, 82°30' N) reported by Dominé et al. (2002). A season long monitoring was not performed in the Arctic, but SAI measurements were measured on 8 February 2000 (1720 m².m⁻²) and on 18 April 2000 (2740 m².m⁻²). These measurements, however, were not corrected for the adsorption of CH₄ on the walls of the stainless steel container, as recommended by Legagneux et al. (2004). We performed those corrections and the new SAI values for the Arctic snowpack at Alert are 1595 and 2525 m².m⁻² in February and April, respectively. This shows that the SAI of the Arctic snowpack is significantly greater than that of the subarctic one. This is mainly because the Arctic snowpack has windpacked layers that usually form most of the snowpack mass. These layers have both a higher SSA and a greater density than depth-hoar layers (Legagneux et al., 2002) that predominate in the subarctic snowpack.

Implications for atmospheric composition and climate change

SVOCs in general and persistent organic pollutants (POPs) in particular are a subject of concern in environmental chemistry because of their impact on the environment. Recent measurement and modeling studies have shown that snow was an efficient vector in the transfer of SVOCs from the atmosphere to northern and temperate terrestrial ecosystems (Hung et al., 2005; Gustafsson et al., 2005; Herbert et al., in preparation; Franz and Eisenreich, 1998). Recent work allude to the implicit suggestion that snow SSA and snowpack SAI could be crucial variables that determine the efficiency of this vector (e.g. Daly and Wania, 2004; Herbert et al., 2005 and in preparation), mainly because these SVOCs sorb to snow surfaces. Among these species, the polychlorinated biphenyl congener 28 (PCB 28) is fairly well documented in the literature (see preceding references) and is taken here as an example to test the atmosphere to snow SVOC transfer in the subarctic. Using the data of Dominé et al. (2002), we also perform calculations for the Arctic, where SAI is much greater.

The temperature dependence of the adsorption coefficient of PCB 28, $K_{ia}(T)$, was calculated using a van't Hoff equation and the value of Lei and Wania (2004) at -6.8 °C:

$$\log K_{ia}(T) = \log K_{ia}(-6.8\text{ °C}) + \frac{\Delta H_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{-6.8\text{ °C}}} \right) \quad (3)$$

where R is the ideal gas constant and T is expressed in Kelvin. ΔH_a is the enthalpy of adsorption calculated by Lei and Wania (2004). A column of surface area of 1 m² is considered here, in which a total amount of 1346 pg of PCB 28 partitions between the

snowpack and a 400 m thick boundary layer. In the absence of snow, the partial pressure of PCB 28 is $2.8 \cdot 10^{-11}$ Pa (at -16 °C), in line with the value of Herbert et al. (in preparation) measured in the Arctic. Calculations are made for the 25 March conditions (Figures 3d and 5d). The air temperature is taken as constant over the height of the boundary layer and concentrations in PCB 28 in the snowpack are calculated discretely in the main layers, using temperature data from the vertical string of sensors. Table 1 indicates that the 25 March snowpack ($SAI = 938 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$) can sequester 28 % of the total PCB 28 available in the system composed of the boundary layer and the snowpack.

Table 1. PCB 28 distribution in the system formed by the 25 March snowpack and a 400 m high boundary layer over a surface area of 1 m^2 . The percentage of SAI contributed by each layer to the total snowpack SAI is indicated. The partitioning of PCB 28 between the boundary layer and each snow layer is also given.

	Thickness (m)	Mean temperature	SAI ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)	[PCB 28] ($\text{pg} \cdot \text{m}^{-2}$)	
Atmospheric boundary layer	400	-16 °C	-	964	72 %
Snowpack surface	0.04	-17.3 °C	105 (11 %)	117	9 %
Top faceted layer	0.06	-13.1 °C	142 (15 %)	85	6 %
Bottom faceted layer	0.04	-10.2 °C	84 (9 %)	33	2 %
Intermediate layer	0.1	-9.0 °C	180 (19 %)	60	4 %
Depth-hoar	0.25	-5.5 °C	427 (46 %)	87	6 %
Total snowpack				382	28 %

Similar calculations have been performed for the Arctic snowpack at Alert (Canadian Arctic, $82^{\circ}30'N$), using the data from Dominé et al. (2002) corrected according to Legagneux et al. (2004). Table 2 shows that the Arctic snowpack stores much more PCB 28 (94 %) than the subarctic snowpack. This is because the Arctic snowpack is colder and has a greater SAI due to the presence of windpacks. These considerations assume that snowpack ventilation will not limit air-snow exchange of chemicals. While depth-hoar layers are highly permeable, windpacks may represent a barrier to ventilation, as their permeability is at least 10 times lower. Albert and Shultz (2002) and Albert et al. (2002) have shown, however, that significant windpumping-driven ventilation does take place through and below windpacks. Detailed calculations that are beyond the scope of this paper would be needed to assess possible limitations to ventilation by windpacks. It is thus likely to transfer greater amounts of PCB 28 to meltwaters and hence terrestrial ecosystems than the subarctic snowpack. The same conclusion applies to SVOCs with moderate to high enthalpy of adsorption. SVOCs with low

enthalpy of adsorption will be preferentially re-emitted to the atmosphere during snowmelt and their fate will thus be little affected by snowpack SAI.

Table 2. PCB 28 distribution in the system formed by the 18 April 2000 snowpack at Alert and a 400 m high boundary layer over a surface area of 1 m². The snowpack data are from Dominé et al. (2002) corrected according to Legagneux et al. (2004), leading to a snowpack SAI of 2525 m².m⁻² (snowpack height: 40.8 cm). The percentage of SAI contributed by each layer to the total snowpack SAI is indicated. The partitioning of PCB 28 between the boundary layer and each snow layer is also given.

	Thickness (m)	Mean temperature	SAI corrected (m ² .m ⁻²)	[PCB 28] (pg.m ⁻²)	
Atmospheric boundary layer	400	-26 °C	-	80	6 %
Recent surface layers	0.028	-27 °C	120 (5 %)	49	4 %
Hard windpack	0.10	-29 °C	890 (35 %)	500	37 %
Uncohesive snow	0.03	-28.5 °C	295 (12 %)	153	11 %
Hard windpack	0.15	-28 °C	1000 (39.5 %)	476	35 %
Depth-hoar	0.10	-27 °C	220 (8.5 %)	89	7 %
Total snowpack				1266	94 %

Because of global warming, it is likely that some of the areas now covered by tundra will become covered by taiga (Sturm et al., 2001a and 2001b) and their snowpack type will change from Arctic to subarctic type, replacing windpack layers with high SSA by depth-hoar layers with low SSA. Independently of temperature changes, this change in snowpack structure induced by global warming may reduce the efficiency of the snow as a vector of SVOCs and POPs from the atmosphere to terrestrial ecosystems. Of course, higher temperatures in a warmer world will decrease SVOC sorption to snow, further contributing to this effect.

To evaluate the changes in the air to snow transfer of POPs when an Arctic snowpack transforms into a warmer subarctic snowpack, we have performed calculations similar to those of Table 2, but with an air temperature 5 °C warmer and substituting the Arctic snowpack of Table 2 with the subarctic snowpack of Table 1. The 5 °C temperature rise is what is expected in the Arctic in the next few decades (IPCC, 2001). According to Sturm et al. (2001a et 2001b), it would favor the growth of shrubs in the landscape. This would affect the strength of the winds by reducing them and preventing the formation of windslabs in the snowpack, hence our choice of a Fairbanks snowpack type rather than the one of Arctic to describe the “virtual” warmer snowpack. The change from Arctic to subarctic snowpack is accompanied by a heat conductivity decrease within the snowpack (Sturm et al.,

1997), with the result that the bottom layers of the snowpack will warm up by more than 5 °C. So we suppose a temperature of -12 °C for the basal depth-hoar layer and adjust the vertical temperature profile accordingly. The results, shown in Table 3, show that the snowpack will then sequester only 46 % of the PCB 28 and the total amount will be reduced from 1266 to 629 pg.m⁻², i.e. by over a factor of 2.

Table 3. PCB 28 distribution between the boundary layer and the snowpack in a warmer Arctic, where an Arctic (tundra) snowpack has been replaced by a subarctic (taiga) snowpack similar to that of Table 1. The air temperature is that of Table 2, increased by 5 °C. The temperature gradient in the snowpack is greater than in Table 2, because of the decrease in snow heat conductivity when the structure of the snowpack changes from Arctic to subarctic.

	Thickness (m)	Mean temperature	SAI (m ² .m ⁻²)	[PCB 28] (pg.m ⁻²)	
Atmospheric boundary layer	400	-21 °C	-	717	54%
Snowpack surface	0.04	-22 °C	105 (11 %)	176	13%
Top faceted layer	0.06	-19 °C	142 (15 %)	153	11%
Bottom faceted layer	0.04	-16 °C	84 (9 %)	58	4%
Intermediate layer	0.1	-13 °C	180 (19 %)	79	6%
Depth-hoar	0.25	-12 °C	427 (46 %)	163	12%
Total snowpack				629	46 %

We thus conclude that global warming, through a change in snowpack structure from the Arctic (tundra) to the subarctic (taiga) type will significantly reduce the efficiency of the snowpack in transferring POPs from the atmosphere to high latitude terrestrial ecosystems.

Acknowledgments

This work was partially supported by Chapman Chair funds, kindly supplied by Norbert Untersteiner. AST and FD thank the Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, for hosting them during this work, while they were supported by CNRS and the French Ministry of Research. Additional funds were supplied by the International Arctic Research Center to partially support AST. We all extend our warmest thanks to Bill Hauer and his staff for proposing the LARS site for this study and for making whatever was possible to facilitate our field work. Hajo Eicken is gratefully thanked for the use of his sometimes-not-so-cold cold rooms. The term “Snow Area Index” was suggested by Paul B. “SnowBlaster” Shepson.

Literature Cited

- Akitaya, E. Studies on depth hoar. *Contributions from the Institute of Low Temperature Science* **1974**, 26 (Series A), 1-67.
- Albert, M.R.; Shultz, E.F. Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2789-2797.
- Albert, M.R.; Grannas A.M.; Bottenheim J.W.; Shepson P.B.; Perron, F.E. Jr. Processes and properties of snow-air transfer in the high Arctic with application to interstitial ozone at Alert, Canada. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2779-2787.
- Aoki, T.; Aoki, T.; Fukabori, M.; Hachikubo, A.; Tachibana, Y.; Nishio, F. Effects of snow physical parameters on spectral albedo and bidirectional reflectance of snow surface. *J. Geophys. Res.* **2000**, 105 (D8), 10, 219-10, 236.
- Beine, H. J.; Honrath, R. E.; Dominé, F.; Simpson, W. R.; Fuentes, J. D. NO_x during background and ozone depletion periods at Alert: Fluxes above the snow surface. *J. Geophys. Res.* **2002**, 107 (D21), doi:10.1029/2002JD002082.
- Bremont, L.; Alexandre, A.; Hély, C.; Guiot, J. A phytolith index as a proxy for tree cover density in tropical areas: calibration with Leaf Area Index along a forest-savanna transect in southeastern Cameroon. *Global and Planetary Change* **2005**, 45, 277-293.
- Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- Cabanes, A.; Legagneux, L.; Dominé, F. Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the ALERT2000 campaign. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2767-2777.
- Cabanes, A.; Legagneux, L.; Dominé, F. Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (4), 661-666.
- Colbeck, S.C. Theory of metamorphism of dry snow. *J. Geophys. Res.* **1983**, 88, 5475-5482.
- Colbeck, S.C.; Akitaya, E.; Armstrong, R.; Gubler, H.; Lafeuille, J.; Lied, K.; McClung, D.; Morris, E. The international classification for seasonal snow on the ground. Wallingford, Oxfordshire, International Association of Scientific Hydrology. International Commission of Snow and Ice **1990**.
- Daly, G.L.; Wania, F. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4176-4186.
- Dominé, F.; Cabanes, A.; Taillandier, A.-S.; Legagneux, L. Specific surface area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K and estimated by optical microscopy of scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 771-780.
- Dominé, F.; Shepson, P.B. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science* **2002**, 297, 1506-1510.
- Dominé, F.; Cabanes, A.; Legagneux, L. Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during the ALERT2000 campaign. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2753-2765.
- Dominé, F.; Lauzier, T.; Cabanes, A.; Legagneux, L.; Kuhs, W.F.; Techmer, K.; Heinrichs T. Snow metamorphism as revealed by scanning electron microscopy. *Microsc. Res. Tech.* **2003**, 62, 33-48.
- Dominé F.; Taillandier A.-S.; Simpson W. R.; Severin K. Specific surface area, density and microstructure of frost flowers. *Geophys. Res. Lett.* **2005**, 32, doi:10.1029/2005GL023245.
- Franz, T.P.; Eisenreich, S.J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 24, 1771-1778.
- Gustafsson, Ö.; Andersson, P.; Axelman, J.; Bucheli, T.D.; Kömp, P.; McLachlan, M.S.; Sobek, A.; Thörngren, J.-O. Observations of the PCB distribution within and in-between ice, snow, ice-rafted debris, ice-interstitial water, and seawater in the Barents Sea marginal ice zone and the North Pole area. *Science of the Total Environment* **2005**, 342, 261-279.
- Hanot, L.; Dominé, F. Evolution of the surface area of a snow layer. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 4250-4255.
- Hedstrom, N. R.; Pomeroy J. W. Measurements and modelling of snow interception in the boreal forest. *Hydrol. Process.* **1998**, 12, 1611-1625.
- Herbert, B.M.J.; Halsall, C.J.; Villa, S.; Jones, K.C.; Kallenborn, R. Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 2998-3005.
- Herbert, B.M.J.; Halsall, C.J.; Dominé, F.; Legagneux, L.; Fitzpatrick, L.; Jones, K.C.; Thomas, G.O.; Kallenborn, R. (in preparation). Investigating the short-term fluctuations of PCBs and OC pesticides in surface snow in the Norwegian Arctic.

- Houdier, S.; Perrier, S.; Dominé, F.; Grannas, A.M.; Guimbaud, C.; Shepson, P.B.; Boudries, H.; Bottenheim, J.W. Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 field campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2609-2618.
- Hung, H.; Blanchard, P.; Halsall, C.J.; Bidleman, T.F.; Stern, G.A.; Fellin, P.; Muir, D.C.G.; Barrie, L.A.; Jantunen, L.M.; Helm, P.A.; Ma, J.; Konoplev, A. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring. *Science of the Total Environment* **2005**, 342, 119-144.
- Hutterli, M. A.; Bales, R. C.; McConnell, J.R.; Stewart, R.W. HCHO in Antarctic snow: Preservation in ice cores and air-snow exchange. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, 29 (8), doi: 10.1029/2001GL014256.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate change 2001: The scientific basis. Houghton, J.; Ding, Y.; Griggs, D.; Noguer, M.; van der Linden, P.; Xiaosu, D. (Eds). *Contribution of the working group I to the IPCC third assessment report* **2001**. World Meteorological Organisation and United Nations Environment Programme. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 944 pp.
- Legagneux, L.; Cabanes, A.; Dominé, F. Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K. *J. Geophys. Res.* **2002**, 107 (D17), doi:10.1029/2001JD001016.
- Legagneux, L.; Lauzier, T.; Dominé, F.; Kuhs, W.F.; Heinrichs, T.; Techmer, K. Rate of decay of specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Can. J. Phys.* **2003**, 81, 459-468.
- Legagneux, L.; Taillandier, A.-S.; Dominé, F. Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. *Journal of Applied Physics* **2004**, 95, 6175-6184.
- Lei, Y.D.; Wania, F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 3557-3571.
- Marbouty, D. An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *J. Glaciol.* **1980**, 26, 303-312.
- Perrier, S.; Houdier, S.; Dominé, F.; Cabanes, A.; Legagneux, L.; Sumner, A.L.; Shepson, P.B. Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2695-2705.
- Sturm, M.; Johnson, J. Natural convection in the subarctic snow cover. *J. Geophys. Res.* **1991**, 96, 11657-11671.
- Sturm, M.; Holmgren, J.; Liston, G.E. A seasonal snow cover classification system for local to global applications. *American Meteorological Society* **1995**, 8 (5), 1261-1283.
- Sturm, M.; Benson, C.S. Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. Glaciol.* **1997**, 43, 42-59.
- Sturm, M.; Holmgren, J.; König, M.; Morris, K. The thermal conductivity of seasonal snow. *J. Glaciol.* **1997**, 43, 26-41.
- Sturm, M.; McFadden, J.P.; Liston, G.E.; Chapin, F.S., III; Racine, C.H.; Holmgren, J. Snow-shrub interactions in Arctic tundra: A hypothesis with climate implications. *J. Climate* **2001a**, 14, 336-344.
- Sturm, M.; Racine, C.H.; Tape, K. Increasing shrub abundance in the Arctic. *Nature* **2001b**, 411, 546-547.
- Taillandier, A.-S.; Dominé, F.; Legagneux, L. A parameterization of the specific surface area of snow in models of snowpack evolution, based on 340 measurements. *Journal of Geophysical Research* (submitted).
- Wania, F.; Mackay, D.; Hoff, J.T. The importance of snow scavenging of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon vapors. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 195-197.

2.3.3. CONCLUSION

Le manteau neigeux de type « taïga » d'Alaska Centrale est donc caractérisé par des gradients de température très forts à l'origine d'un métamorphisme intense. Ce métamorphisme résulte très rapidement en la transformation des cristaux des couches basales en givre de profondeur. Ces cristaux sont alors caractérisés par une surface spécifique et une densité faibles (respectivement $90 \pm 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et environ $200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), ce qui leur confère une SAI basse. Après les importantes chutes de neige de l'automne, nous avons constaté que la SAI du manteau restait à peu près constante, autour de $1\,000 \text{ m}^2$ par m^2 de sol, jusqu'à la fin de l'hiver. Cela s'explique par un faible taux de précipitations qui compense à peine la décroissance rapide de la surface spécifique causée par le métamorphisme.

La comparaison de la SAI de ce manteau neigeux avec celui de type « tundra » montre qu'il est important de considérer ce paramètre pour quantifier les interactions entre le manteau et l'atmosphère. En effet, le manteau de « taïga », qui dispose d'une surface beaucoup plus faible que celle développée par le manteau neigeux d'Arctique, aura une capacité moins importante à stocker des espèces chimiques adsorbées. Les concentrations atmosphériques devraient donc se trouver plus fortes au-dessus des zones subarctiques qu'aux latitudes plus élevées. Inversement, avec l'apparition de la phase liquide lors de la fonte des neiges au printemps, la quantité d'espèces chimiques qui se solubiliseront et se verra transférée vers l'hydrosphère et les écosystèmes terrestres et marins sera plus faible que dans l'Arctique.

Enfin l'effet probable du réchauffement climatique sur la végétation des régions subarctiques et arctiques serait un décalage progressif vers le nord de la taïga, remplaçant la tundra actuelle. Ceci devrait affecter le type de manteau neigeux en conséquence et donc son influence sur la troposphère. Pour une même latitude, ce changement de végétation résulterait en des neiges de SAI plus faible qu'actuellement et donc en des quantités d'espèces chimiques en proportions moindres à l'intérieur du manteau neigeux et ce, au bénéfice de l'atmosphère. C'est ce que nous avons illustré avec l'exemple d'un composé contaminant tel que le PCB 28. Ces modifications du potentiel de piégeage du manteau neigeux pourraient avoir des conséquences importantes, notamment au niveau des réactions chimiques initiées à la surface de la glace ou de la capacité oxydante de l'atmosphère. Ce travail permet donc de suggérer des rétroactions neige-climat à prendre en compte dans les modèles quantifiant le changement climatique.

CHAPITRE 3 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS ISOTHERMES

L'indice de surface de neige (SAI) quantifie la capacité totale du manteau neigeux à adsorber les gaz et à les échanger avec l'atmosphère. Nous avons vu que la surface spécifique des couches de surface diminuait au cours de la saison (cf. Figure 4 de l'Article 1). Après chaque chute de neige, ces couches ont le potentiel d'échanger plus rapidement avec l'atmosphère que le reste du manteau. Pour quantifier ces interactions rapides, il est indispensable de connaître la vitesse de décroissance de la surface spécifique d'une couche de neige, une fois déposée au sol.

Comme détaillé par CABANES ET AL. (2002 et 2003), les paramètres physiques qui influent sur l'évolution de la surface spécifique d'une couche de neige sont nombreux : température, gradient de température, vent, etc. Dans un premier temps, et afin de tenter de comprendre le détail de la physique de la décroissance de la surface spécifique, nous avons effectué des expériences de métamorphisme de neige en évolution isotherme, ces conditions étant faciles à mettre en œuvre. Leur interprétation devrait *à priori* être plus aisée, car dans de telles conditions, le moteur du métamorphisme est le gradient de rayons de courbure seul et il n'y a donc pas de transport longue distance de vapeur d'eau.

Ainsi ce chapitre présente succinctement les travaux qui ont déjà été réalisés sur la neige sèche en évolution isotherme. Puis la théorie « LSW » qui décrit le phénomène de « mûrissement d'Ostwald » et auquel s'apparente le métamorphisme isotherme est exposée. Enfin, l'Article 2 concerne l'évolution de la surface spécifique de neiges étudiées en conditions isothermes et l'interprétation des décroissances observées à la lumière du mûrissement d'Ostwald.

3.1. EXPERIMENTATION ET MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS ISOTHERMES

3.1.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Deux travaux ont été consacrés très récemment à l'étude de l'évolution de neiges soumises en chambre froide à une évolution isotherme. La première a été réalisée par LEGAGNEUX ET AL. (2003), au cours de laquelle cinq échantillons de neige fraîche ont subi un métamorphisme isotherme à -4, -10 ou -15 °C pendant environ un mois et demi. Pour cela, des chutes de neige distinctes ont été échantillonnées chacune dans plusieurs boîtes hermétiques en mousse isolante et ont été transportées en chambre froide (trois chutes de neige à -15 °C et une à -4 et -10 °C respectivement). La surface spécifique initiale de chaque

chute a été mesurée par la méthode d'adsorption de méthane à 77 K [LEGAGNEUX ET AL., 2002], décrite au Chapitre 2 (§ 2.2 : « Mesure de la surface spécifique par isotherme d'adsorption »). Puis pour chaque chute, une boîte différente a été échantillonnée à chaque pas de temps choisi et sa surface spécifique mesurée selon la même méthode.

Les surfaces spécifiques des neiges fraîches étaient comprises entre $480 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$, pour un mélange de cristaux dendritiques, de plaquettes, d'aiguilles et de colonnes, et $1059 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour de la neige roulée. LEGAGNEUX ET AL. (2003) ont vérifié par une étude au microscope électronique à balayage que, conformément aux mécanismes de métamorphisme de neige sèche isotherme (cf. § 1.3.3.1 : « Sublimation et sursaturation très faible : grains arrondis »), les grains se sont arrondis au cours de l'expérience et ce d'autant plus rapidement que la température d'évolution était élevée. En conséquence, la surface spécifique de tous les échantillons, quelque soit la température de l'essai, a diminué avec le temps.

Dans la seconde étude, FLIN ET AL. (2004) ont laissé évoluer une neige à -2°C . Pour se faire, une tranche de neige fraîche a été échantillonnée et conservée dans une boîte hermétique isolante en chambre froide. Des échantillons ont été prélevés à intervalles de temps réguliers. Ils ont été préparés afin d'être observés par microtomographie de rayons X par absorption. Cette technique combine les informations fournies par un très grand nombre de radiographies réalisées pour des angles différents de l'échantillon afin d'obtenir une image 3D de celui-ci. Les images ainsi acquises ont été analysées grâce à un algorithme développé par FLIN ET AL. (2005), basé sur le calcul de la normale à chaque élément de volume de la surface de l'objet et qui permet la détermination de la surface spécifique. Ainsi, ils ont déduit une décroissance de la surface spécifique de leur neige de 508 à $166 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ en trois mois.

Ces deux études ont montré par ailleurs que la décroissance de la surface spécifique avec le temps suivait une loi logarithmique, comme l'avaient déjà mentionné CABANES ET AL. (2003) pour des neiges ayant évolué dans leur environnement naturel. LEGAGNEUX ET AL. (2003) ont amélioré l'ajustement de cette loi aux données expérimentales isothermes en ajoutant un troisième paramètre (Δt , homogène à un temps) pour obtenir la relation empirique suivante :

$$SS = B - A \ln(t + \Delta t) \quad (3.1)$$

où t désigne le temps en heures. SS , la surface spécifique, et les paramètres ajustables A et B sont exprimés en $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$. Dans cette relation, B semble être étroitement lié à la surface spécifique initiale de la neige puisqu'à $(t + \Delta t) = 1$ heure, $SS_{\text{initiale}} = B$. Le paramètre A décrit la vitesse de décroissance de la surface spécifique étant donné que : $\frac{dSS}{dt} = -\frac{A}{t + \Delta t}$. De plus, leurs travaux à -15°C suggèrent qu'il existe une relation linéaire entre A et B , de telle

sorte que la vitesse de décroissance de la surface spécifique de la neige pourrait être prédite connaissant sa valeur initiale. Cependant la signification de surface « initiale » n'est pas très claire car le véritable début de l'évolution d'une neige n'est pas déterminé précisément (est-ce dès la formation de la neige dans le nuage, la précipitation, ou son dépôt au sol ?). Le rôle physique du paramètre Δt n'est pas non plus défini et sa valeur ne peut être déterminée *à priori*. Enfin, cette relation empirique aboutit à une surface spécifique négative pour des temps suffisamment longs, ce qui limite son domaine de validité.

3.1.2. MODELISATION DE LA DECROISSANCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

Au cours d'un métamorphisme isotherme, l'évolution de la morphologie des grains est gouvernée localement par la minimisation de la courbure moyenne de leur surface et elle est limitée par la diffusion de vapeur d'eau dans les pores du manteau neigeux. FLIN ET AL. (2003) ont élaboré un modèle d'évolution en trois dimensions de neige en conditions isothermes. Pour simplifier, ils supposent que seule la courbure locale des grains est le moteur du métamorphisme et négligent les effets de limitation par la diffusion. Ils font donc l'hypothèse d'un métamorphisme isotherme limité par les phénomènes de surface. Ils négligent également les diffusions de surface et dans le volume de la glace. A partir de la relation de Kelvin (1.1) et de l'équation de Langmuir-Knudsen¹, qui décrit les flux de vapeur d'eau mobilisés, une loi de croissance de la phase glace est obtenue de manière analytique. Cette loi indique que la variation de la fraction volumique locale de glace au cours du temps est proportionnelle à la différence entre la courbure locale et la courbure correspondant à la pression partielle de vapeur ambiante. Ils ont ainsi implémenté un modèle numérique simple en trois dimensions qu'ils appliquent à des images réelles d'échantillons de neige obtenues par microtomographie de rayons X par absorption.

Le calcul de la courbure locale des grains leur permet d'évaluer la surface spécifique de l'échantillon à chaque pas de temps. Confrontée à la décroissance obtenue pour l'évolution de neige isotherme à -2 °C [FLIN ET AL., 2004], il s'avère que leur simulation représente très bien les observations expérimentales en fonction du temps, à une constante multiplicatrice près. Ceci est dû principalement au fait que le coefficient d'accommodation de la glace dans l'équation de Langmuir-Knudsen n'est pas connu. Cependant, FLIN ET AL. (2003) montrent

¹L'équation de Langmuir-Knudsen exprime le flux de diffusion de vapeur d'eau j (en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en fonction de sa pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (en Pa) : $j = \frac{\alpha P_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{2\pi MRT}}$ avec α le coefficient d'accommodation, $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse molaire de l'eau, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

que la décroissance de la surface spécifique simulée numériquement suit bien une loi logarithmique.

Leur modèle de croissance des grains soumis à un métamorphisme isotherme présente l'avantage de pouvoir s'appliquer en trois dimensions à des images réelles de la microstructure d'échantillons de neige. FLIN ET AL. (2003) obtiennent ainsi de très bons résultats qualitatifs. Ce modèle nécessite cependant certaines améliorations, notamment en ce qui concerne la chute des grains due à la modification de la structure du manteau neigeux, afin de prendre en compte le tassement gravitaire de la neige. Par ailleurs, l'inconvénient de se baser sur des images en trois dimensions implique des temps de calcul importants. Ce modèle ne permet donc pas de prendre en compte la limitation par la diffusion car cela nécessiterait de résoudre l'équation de Laplace en trois dimensions ce qui requerrait d'encore plus grandes capacités de calcul.

NELSON (1998) démontre que les formes arrondies des cristaux de neige lorsqu'ils se subliment ne peuvent pas être expliquées sans admettre la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air comme facteur limitant. Pour bien représenter le métamorphisme isotherme des grains de neige, il est donc impératif à nos yeux de tenir compte du mécanisme de la diffusion. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un autre type d'approche, qui utilise la théorie du mûrissement d'Ostwald.

3.2. LE MURISSEMENT D'OSTWALD

Le mûrissement d'Ostwald [OSTWALD, 1901 ; VOORHEES, 1985] est l'une des causes majeures de l'évolution dans le temps de la distribution granulométrique d'une population de particules solides dans un milieu liquide, une fois le seuil de saturation atteint. Ce phénomène doit son nom au chimiste allemand Wilhelm Ostwald qui l'a décrit pour la première fois en 1901 [OSTWALD, 1901]. Il a observé l'augmentation de taille progressive des gros grains d'un mélange diphasique au détriment des petits au cours du temps. Ce mécanisme est particulièrement important pour des processus tels que le vieillissement des précipités ou le frittage. De nombreux modèles ont été développés pour décrire le mûrissement d'Ostwald. En 1961, deux théories très proches sont proposées indépendamment par LIFSHITZ ET SLYOSOV d'une part et WAGNER d'autre part. La théorie associée s'appelle théorie LSW.

3.2.1. LA THEORIE LSW

Les modèles décrivant le mûrissement d'Ostwald exigent des simplifications et ne peuvent prendre en compte plusieurs situations ou aspects pratiques importants tels que : forte solubilité, forte fraction volumique en solide, arrangement spatial des grains. Les hypothèses principales de la théorie LSW sont exposées ci-après.

3.2.1.1. Hypothèses

Les hypothèses sur lesquelles s'appuie ce modèle sont les suivantes :

- L'équilibre de dissolution est supposé atteint à l'échelle du système et aucun ajout de matière n'est effectué au cours de l'évolution, de telle sorte qu'il y ait conservation de la matière. Si la solution était sursaturée de nouvelles particules seraient nucléées et les particules existantes grossiraient pour appauvrir la phase liquide en soluté. Inversement, si la solution était sous-saturée, les particules solides se dissoudraient jusqu'à atteindre le seuil de saturation.
- L'équilibre de dissolution est établi à l'échelle d'une particule.
- La température du système est uniforme.
- Les grains sont sphériques ; la composition de la phase liquide est ainsi uniforme autour de chaque particule.
- LIFSHITZ ET SLYOSOV (1961) supposent que la concentration de la phase liquide à la surface de la particule dépend uniquement du rayon de courbure de l'interface particule-liquide, conformément à la loi de Kelvin (1.1). WAGNER (1961) propose que des mécanismes particuliers d'incorporation des molécules en surface des particules, tels que des réactions chimiques, peuvent également influencer la concentration d'équilibre.
- La composition moyenne de la phase liquide, loin des particules, est fixée par l'équilibre de dissolution. Comme le rayon moyen des particules augmente au cours du temps, cette concentration ne peut pas être rigoureusement constante, sans quoi elle finirait par devenir trop élevée par rapport à la concentration d'équilibre de la majorité des particules. Par conséquent, la concentration moyenne évolue au cours du temps pour s'adapter au rayon de courbure moyen des particules.
- Le transport de matière s'effectue par diffusion en phase liquide. En effet, les concentrations à l'équilibre en surface des particules sont différentes car elles dépendent de leur rayon de courbure, ce qui introduit des gradients de concentration au sein de la phase liquide. Les molécules diffusent donc pour rétablir l'uniformité de concentration. Les flux sont orientés des zones de forte concentration, au voisinage des petites

particules, vers les zones de faible concentration, au voisinage des grosses particules. Ainsi les petites particules se dissolvent au profit des grosses qui grossissent. Les particules de taille intermédiaire dont la concentration d'équilibre est proche de la concentration moyenne dans la solution n'évoluent pas.

- Le champ de diffusion est parfaitement sphérique : les auteurs supposent que les particules ne perturbent pas le champ de diffusion autour des autres particules. Ceci revient à supposer que la distance, d , entre deux particules est grande par rapport à leur rayon de courbure R_c , ou encore que la fraction volumique de solide, ϕ_s est faible. Il est considéré que cette condition de non interférence est remplie si $d > 10 R_c$, ce qui correspond à une fraction volumique de solide maximale de 0,005.

Pour les deux théories émises par LIFSHITZ ET SLYOSOV (1961) d'une part et WAGNER (1961) d'autre part, le moteur de l'évolution est l'énergie de surface. La fraction volumique de solide étant fixée, le système va essayer de minimiser son enthalpie libre en minimisant l'interface solide-liquide. Deux particules sphériques de masse totale m développant une surface plus importante qu'une particule sphérique unique de même masse, il est moins coûteux en termes d'énergie de surface d'avoir une seule grosse particule que deux petites. C'est la force motrice de l'évolution observée dans le mûrissement d'Ostwald.

Enfin, la différence entre ces deux approches réside dans le facteur limitant de l'évolution. Pour LIFSHITZ ET SLYOSOV (1961), la diffusion est le processus limitant, c'est à dire que la distribution de particules évolue au rythme de la diffusion du soluté des petites particules vers les grosses particules. Pour WAGNER (1961), la diffusion est en compétition avec les mécanismes d'incorporation du soluté dans les particules solides. L'évolution de la distribution s'effectue au rythme du plus lent des deux processus. Ainsi, si les phénomènes de surface sont plus lents, le mûrissement d'Ostwald est contrôlé par la cinétique de surface.

3.2.1.2. Résultats attendus par la théorie LSW

L'état du système est caractérisé à un instant donné par la taille des particules, leur forme et leur position. Comme les particules sont supposées sphériques, il suffit pour décrire le système de connaître leur distribution en taille. Cette distribution peut être exprimée de façon équivalente par la distribution de rayons de courbure (DRC), qui représente le pourcentage de la surface totale de rayon de courbure R_c en fonction de R_c (Figure 3.1.a). La théorie LSW prédit que la DRC, normalisée au rayon de courbure moyen R_{moy} , évolue progressivement vers une forme d'équilibre quasi-stationnaire, DRC_{eq} , qu'elle va conserver ensuite pendant tout le reste de l'évolution (Figure 3.1.b). Bien sûr, même si la DRC n'évolue plus, le rayon moyen R_{moy} de la distribution continue d'augmenter avec le grossissement des grains.

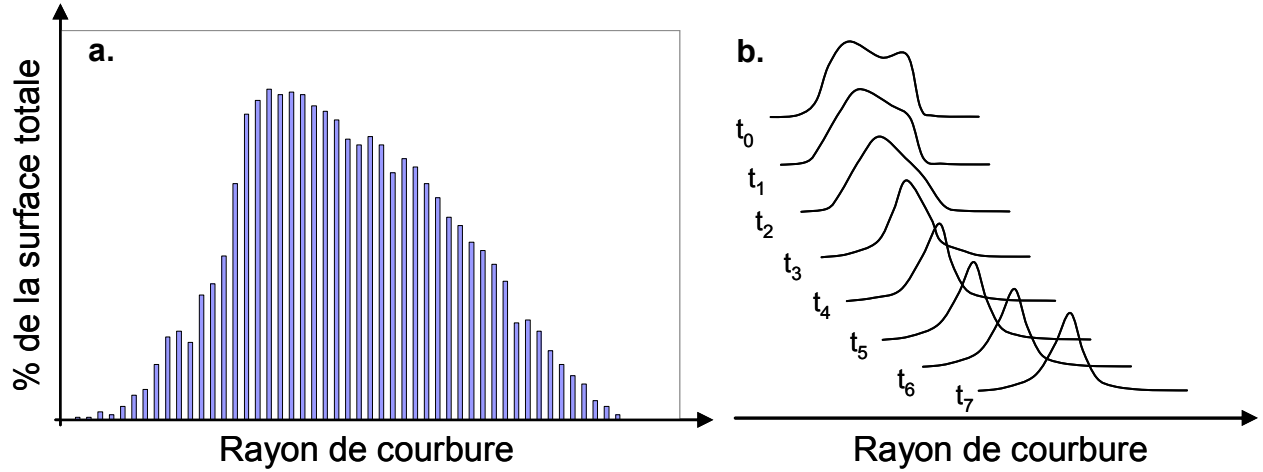


Figure 3.1 : a. Exemple d'une distribution de rayons de courbure (DRC). b. Evolution d'une DRC normalisée. Tant que la forme de la distribution varie dans le temps, le régime quasi-stationnaire n'est pas atteint (de t_0 à t_5). A partir de t_5 , la distribution est parvenue à sa forme d'équilibre, DRC_{eq} .

On appelle « régime transitoire » l'évolution du système depuis la DRC initiale jusqu'à la DRC à l'équilibre. Il n'existe pas de solution analytique au problème de mûrissement d'Ostwald pendant le régime transitoire, car cette évolution dépend de la forme exacte de la DRC. Par contre, la théorie LSW propose une solution pour la seconde étape de l'évolution pendant laquelle la forme de la DRC est conservée. Une loi puissance très simple décrit alors l'évolution du rayon de courbure moyen, R_{moy} , en fonction du temps :

$$R_{moy}^n + R_{moy0}^n = Kt \quad (3.2)$$

où R_{moy0} est le rayon de courbure moyen de la DRC à $t = 0$, K est le taux de croissance et n est l'exposant de croissance. K est une constante qui ne dépend que des conditions dans lesquelles se déroule le mûrissement. Les expressions de K et n peuvent être déterminées analytiquement lorsque le régime quasi-stationnaire est atteint, d'où l'intérêt prédictif de cette théorie.

Ces conclusions sont générales et peuvent être précisées davantage lorsque l'étape limitante, la cinétique de surface ou la diffusion, est connue. En effet, lorsque la cinétique de surface est limitante (hypothèse de WAGNER), l'exposant de croissance n est égal à 2 et la DRC_{eq} ne contient pas de particule de rayon supérieur à $1,5 R_{moy}$. Lorsque la diffusion est limitante (hypothèse de LIFSHITZ ET SLYOSOV), $n = 3$ et la DRC_{eq} ne contient aucune particule de rayon supérieur à $2 R_{moy}$.

3.2.2. LA THEORIE LSW ETENDUE

3.2.2.1. Fraction volumique de solide élevée

De nombreux travaux ont été entrepris pour étendre le domaine de validité de la théorie LSW à des situations plus réalistes. La limitation la plus importante réside dans la condition de non-interaction des particules qui impose des fractions volumiques de solide, ϕ_s , très faibles. Or cette théorie est généralement appliquée à des systèmes pour lesquels ϕ_s est beaucoup plus importante. Ainsi le mûrissement d'Ostwald a été étudié pour des fractions volumiques solides en solution comprises entre 5 et 80 % [CABANE ET AL., 2001 ; SNYDER ET AL., 2000, 2001]. RAYMOND ET TUSIMA (1979) ont proposé un traitement très proche de la théorie LSW pour expliquer le grossissement des grains de glace dans une neige saturée en eau, avec ϕ_s proche de 50 %.

Ces études ne remettent pas fondamentalement en cause les conclusions de la théorie LSW et l'existence d'un régime quasi-stationnaire dans lequel la forme de la DRC est invariante est confirmée. L'augmentation du rayon de courbure moyen au cours du temps est toujours décrite par l'équation (3.2) et la valeur de l'exposant de croissance, n , ne s'en trouve pas modifiée. Cependant, la forme de la DRC à l'équilibre dépend de ϕ_s et elle s'élargit quand ϕ_s augmente. De même, le taux de croissance K devient une fonction de ϕ_s , il est systématiquement plus élevé que ce que prédit la théorie LSW.

3.2.2.2. Régime non-transitoire

Jusqu'à récemment, la plupart des résultats étaient interprétés dans le cadre de la théorie LSW, moyennant certains ajustements pour tenir compte de $\phi_s \neq 0$, mais en considérant le régime quasi-stationnaire établi. C'est en effet la seule façon de prédire analytiquement l'évolution du rayon de courbure moyen et du profil de la DRC. Cependant, plusieurs études ont montré que la durée du régime transitoire pouvait être suffisamment longue pour que le régime quasi-stationnaire ne soit pas atteint pendant la durée de l'expérience. Cette hypothèse a été avancée par CABANE ET AL. (2001) pour expliquer des valeurs élevées, comprises entre 5 et 7, de l'exposant de croissance mesuré pour le mûrissement d'Ostwald du quartz dans une solution aqueuse de silice. L'équation (3.2) reproduit toujours les résultats de façon correcte, mais les valeurs de n et K ne peuvent plus être prédites analytiquement. Dans le cas de particules de plomb dans une solution plomb/étain, ALKEMPER ET AL. (1999) et SNYDER ET AL. (2000 et 2001) ont démontré que le régime quasi-stationnaire n'était pas atteint malgré l'augmentation du rayon de courbure moyen d'un facteur 3. Ils ont souligné une différence importante entre leurs résultats expérimentaux et les prévisions supposant le régime quasi-stationnaire atteint. En revanche, ils ont très bien

reproduit ces résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle de mûrissement d'Ostwald en régime transitoire. Leur expérience suggère que le régime transitoire est d'autant plus long que la fraction volumique de solide est importante.

Ces résultats indiquent clairement que dans un cas réel, l'ensemble du processus de mûrissement peut se dérouler en régime transitoire. Un traitement en régime quasi-stationnaire est donc inadéquat car il ne tient pas compte du profil exact de la DRC. Il n'existe malheureusement pas de traitement analytique du mûrissement d'Ostwald et des simulations numériques sont alors nécessaires pour prédire l'évolution de la DRC.

3.2.2.3. Effets d'autres conditions

Une extension de la théorie LSW, extrêmement importante pour ce travail, concerne son application au grossissement de particules solides ou liquides dans un environnement gazeux. READEY et READEY (1987) ont assimilé le grossissement des grains de dioxyde de titane par diffusion de tétrachlorure de titane en phase vapeur à du mûrissement d'Ostwald. Les processus physiques sont exactement les mêmes, mais la diffusion s'effectue cette fois en phase gazeuse et non pas dans la phase liquide. Les mêmes précautions doivent être prises lorsque ϕ_s devient important afin de tenir compte des interactions entre particules.

Le champ de diffusion pour une DRC donnée dépend de la disposition aléatoire des particules. Si les particules sont regroupées par agglomérats, leurs interactions seront plus fortes que si elles sont réparties uniformément et leur évolution plus rapide. Cet effet de distribution spatiale a été étudié notamment par AKAIWA ET VOORHEES (1994) et SNYDER ET AL. (2000) au moyen de simulations numériques complexes. Ils concluent que l'exposant de croissance et la forme de la DRC ne dépendent pas de l'arrangement spatial exact des particules, mais que le taux de croissance K peut être légèrement modifié. Ils montrent que la disposition des particules tend elle aussi vers une configuration quasi-stationnaire.

Enfin, l'effet de particules non-sphériques sur le processus de mûrissement d'Ostwald a été discuté par DE HOFF (1984 et 1991) qui conclut que l'exposant de croissance, n , n'est pas modifié.

3.3. THEORIES DE CROISSANCE DES GRAINS ET EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS ISOTHERMES

Le métamorphisme isotherme de la neige sèche est un phénomène très voisin du mûrissement d'Ostwald. Les mécanismes physiques qui participent au grossissement des grains sont les mêmes dans les deux approches : il s'agit de la diffusion. Le formalisme existant peut donc être exploité dans le cas du manteau neigeux, pour expliquer l'évolution

de la surface spécifique en conditions isothermes. Mais la structure et la géométrie du matériau neige étant beaucoup plus complexes qu'une simple collection de sphères non-jointives, l'adéquation de relations établies pour des sphères devra être vérifiée

Afin de tester l'applicabilité de la théorie LSW à la neige, nous avons réalisé une nouvelle série d'évolutions isothermes d'échantillons de neige, qui s'ajoute à celle de LEGAGNEUX ET AL. (2003). Nous avons utilisé la mesure de la surface spécifique comme proxy du rayon de courbure moyen (cf. § 1.4.1 : « Surface spécifique : généralités »), car nous ne possédons pas les moyens techniques pour évaluer ces derniers directement. Ce travail expérimental et son interprétation font l'objet de l'article qui suit.

3.3.1. RESUME DE L'ARTICLE 2

Pour améliorer notre compréhension de la vitesse d'évolution de la surface spécifique, des expériences ont été menées afin de mesurer sa décroissance dans neuf échantillons de neige conservés en système fermé isotherme. Sept échantillons ont été maintenus en chambre froide à -15 °C et deux autres à -4 et -10 °C.

Dans tous les cas, une décroissance de la surface spécifique (SS) de la forme : $SS = B - A \ln(t + \Delta t)$ (3.1) a été observée, où A, B et Δt sont des paramètres ajustables. B est voisin de la surface spécifique initiale de l'échantillon de neige fraîche et A décrit la vitesse de décroissance de cette surface. Ces résultats suggèrent l'existence d'une relation linéaire entre A et B à -15 °C. Cette relation permettrait de prédire dans le temps la vitesse de décroissance de la surface spécifique d'une neige, à condition de connaître sa valeur de surface initiale.

Nous avons tenté de rapprocher nos observations aux théories de croissance des grains, telles que le « mûrissement d'Ostwald ». Il a ainsi été démontré que l'équation (3.1) correspondait en fait à une approximation d'une équation théorique plus générale décrivant l'évolution temporelle du rayon moyen des grains R_{moy} , dans la plupart des théories de croissance : $R_{\text{moy}}^n + R_{\text{moy}0}^n = Kt$ (3.2). Des valeurs comprises entre 2,8 et 5,0 ont été déterminées pour l'exposant de croissance, n. Il a ainsi été mis en évidence que métamorphisme de neige sèche et mûrissement d'Ostwald étaient gouvernés par des mécanismes similaires.

Les théories du mûrissement d'Ostwald indiquent qu'un régime permanent doit être atteint après une étape transitoire. Nos résultats suggèrent cependant que celui-ci n'est pas atteint, même après quelques mois de métamorphisme isotherme de la neige. Cette dernière caractéristique ne nous permet donc pas d'utiliser les théories du mûrissement d'Ostwald pour prédire la décroissance de la surface spécifique de neige en conditions isothermes.

Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow

Loïc Legagneux, Anne-Sophie Taillandier, and Florent Domine^{a)}
 CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'environnement, BP 96, 38402 St. Martin d'Hères
 Cedex, France

(Received 15 October 2003; accepted 1 March 2004)

Quantifying the specific surface area (SSA) of snow and its variation during metamorphism is essential to understand and model the exchange of reactive gases between the snowpack and the atmosphere. Isothermal experiments were conducted in a cold room to measure the decay rate of the SSA of four snow samples kept in closed systems at -15°C . In all cases, a logarithmic law of the form $\text{SSA} = B - A \ln(t + \Delta t)$ fits the SSA decrease very well, where A , B and Δt are adjustable parameters. B is closely related to the initial SSA of the snow and A describes the SSA decay rate. These and previous data suggest the existence of a linear relationship between A and B so that it may be possible to predict the decay rate of snow SSA from its initial value. The possibility that grain coarsening theories could explain these observations was investigated. The logarithmic equation was shown to be an approximation of a more general equation, that describes the time evolution of the mean grain radius R in most grain coarsening theories, such as Ostwald ripening: $\bar{R}^n - \bar{R}_0^n = Kt$. \bar{R}_0 is the initial mean grain radius, \bar{R} is the mean grain radius, n and K are the growth exponent and the growth rate, respectively. Values of n between 2.8 and 5.0 are found. It is concluded that snow metamorphism and Ostwald ripening processes are governed by similar rules. Ostwald ripening theories predict that a steady-state regime is reached after a transient stage, but our results suggest that the steady-state regime is not reached after a few months of isothermal snow metamorphism. This last feature makes it difficult to predict the rate of decrease of snow SSA using the theory of Ostwald ripening. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1710718]

I. INTRODUCTION

The snowpack is a peculiar material of interest to many scientific fields such as avalanche forecasting,¹⁻⁴ climate modeling,⁵ remote sensing,⁶ and, more recently, atmospheric chemistry.⁷ Snow has remarkable structural properties. It is a porous material with a layered, heterogeneous, and anisotropic structure that impacts, among other things, its mechanical, optical, heat, and mass transport properties.¹ But above all, it is a dynamic medium that evolves with time.^{8,9} Its transformations and the underlying mechanisms that cause them are described as a whole under the name "metamorphism." Snow metamorphism can take place in the presence or in the absence of liquid water in the snowpack, leading to different physical processes. This study concentrates on the metamorphism of dry snow. Regarding wet snow metamorphism, the reader is referred to earlier work by Colbeck,^{10,11} Raymond and Tusima¹² and Brun.¹³

Dry snow metamorphism originates, to a large extent, from the very high saturating vapor pressure of water. Under gradients of temperature or curvature this generates high gradients of water pressure. In response, snow grains grow or sublimate, which produces morphological changes.^{11,14,15} Mechanical action of wind or fresh snow accumulation also affects the structure of this fragile porous medium. Since snowpack physical properties are related to its microstructure,

they evolve at the same time, and both microstructure and physical properties then need to be studied simultaneously for a satisfactory understanding of snow metamorphism.

The relationship between grain morphology and mechanical properties of snow layers illustrates this necessity.¹⁶ Dry snow metamorphism under high temperature gradients yields faceted crystals with few bonds,^{15,17} while dry snow metamorphism under low temperature gradients yields cohesive layers of rounded grains well bonded to each other.¹¹

The conditions of metamorphism determine the changes of grain shapes and sizes and thus impact the radiative properties of snow¹⁸ in all the spectral range, from microwaves to the visible.⁶ Snow emissivity has been shown to depend on fresh snow accumulation, but also on the development on the snowpack surface of faceted snow crystals called surface hoar.¹⁹ The remote sensing community is thus directly interested in metamorphic effects and hence climate modelers, too, because they use accumulation or albedo data from satellites. Climate modelers also need to quantify the energy and mass fluxes at the air-snow interface, and therefore inside the snowpack, where they depend on the snow structure.^{1-3,5,20,21}

The exchanges of water vapor between the snowpack and the atmosphere during metamorphism can also entrain trace gases dissolved in snow crystals or adsorbed on their surfaces. These processes are part of the air-snow interactions reviewed by Domine and Shepson.⁷ These authors em-

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: florent@lge.observatoire-jurassien.fr

phasized that the surface area of the ice-air interface intervenes in each of these processes and should be considered as a central parameter. Legagneux, Cabanes, and Domine²² confirmed this importance by measuring the specific surface area of 176 snow samples, i.e., the surface area of snow accessible to gases per unit mass. Values as high as $1580 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ were found, with a strong correlation between snow specific surface area (SSA) and snow morphology. Since metamorphism modifies the morphology of snow, it also impacts the SSA, hence the ice-air interactions and consequently atmospheric chemistry.

SSA and metamorphism seem to be intimately related. Sokratov²³ claimed that the intensity of metamorphism increases with the SSA of snow. Cabanes, Legagneux, and Domine^{24,25} showed that SSA almost always decreases along with metamorphism and proposed an empirical equation relating the rate of decrease to temperature. Despite the fact that snow SSA is clearly a major parameter for the quantification of metamorphism as well as for applications in atmospheric chemistry, the empirical equation of Cabanes and co-workers²⁵ is the only one available to predict its evolution in natural snow. There is thus a strong need for a physically based model of the evolution of snow SSA. Our current effort focuses on the rate of decrease of SSA under isothermal conditions. Isothermal conditions very seldom exist in natural snowpacks, where the variation of environmental parameters such as air temperature, wind, insolation, and cloud cover lead to the presence of time-variable temperature gradients.^{24,25} However, isothermal experiments are easier to perform and to interpret and thus are a logical first step in our quantitative study of the rate of SSA decrease.

In a previous study,²⁶ we performed isothermal experiments and observed that the SSA of snow under isothermal conditions decreased with time according to Eq. (1)

$$\text{SSA} = B - A \ln(t + \Delta t), \quad (1)$$

where A , B , and Δt are adjustable parameters. From these preliminary results, we observed that A and B were linearly linked for a given temperature. Flin *et al.*²⁷ observed the same logarithmic trend for the isothermal evolution of snow at -2°C . Equation (1), however, cannot apply to long times, as it predicts that the SSA becomes negative. Also, the physical meaning of Δt is unclear, since it is adjusted to get the best agreement between Eq. (1) and the experimental data. The same criticism can be addressed to B which is not exactly the SSA at the beginning of the experiment but at a given time when $t + \Delta t = 1$. Equation (1) and its parameters obviously suffer from a lack of physical justification and of a theoretical basis.

The purpose of this article is to move one step further towards the prediction of the rate of decrease of snow SSA under isothermal conditions. This could probably be achieved through complete three-dimensional (3D) models. Flin *et al.*²³ proposed a preliminary model of the evolution of snow morphology under isothermal evolution where the vapor fluxes are fully driven by curvature gradients. From their simulations, they were capable of qualitatively deriving the evolution of the SSA. In spite of promising results and because of computing limitations, this model at present ne-

glects surface kinetic effects and diffusion in the vapor phase or on the surface of snow. It also needs high resolution 3D tomographic images as input data, which requires synchrotron beam time, followed by lengthy data analysis.

Another possible approach to model the rate of decrease of snow SSA is to consider it as a grain coarsening problem. Many grain coarsening theories have been developed for materials other than snow. The aim of this article is thus to test whether these theories can be applied to isothermal snow and in particular whether they can be used to justify Eq. (1) and to predict the rate of decrease of the snow SSA. To achieve this goal, we first obtained additional data on the isothermal evolution of snow SSA, in order to confirm the validity of Eq. (1), and the correlation between A and B . We then test the consistency of Eq. (1) with equations deduced from grain coarsening theories.

II. SAMPLES AND EXPERIMENT

A. Sampling

Four snowfalls were sampled during winter 2002/2003. Snowfall 1 of 7 November 2002 was sampled close to the road going to the Roche-Béranger part of the Chamrousse ski area, at an altitude of 1490 m, 15 km E-SE of Grenoble, ($45^\circ 5' 57''\text{N}$, $5^\circ 51' 25''\text{E}$). Snow consisted of rimed needles, columns, and dendritic crystals. The temperature of the snow surface was 0°C . The top 2 cm were sampled directly into a stainless steel chamber used for the SSA measurements and into glass vials for subsequent microscopic observations.

Snowfall 2 of 29 January 2003 was sampled at Col de Porte, 10 km north of Grenoble, at an altitude of 1340 m in the Chartreuse range ($45^\circ 12' \text{N}$, $5^\circ 44' \text{E}$). This snow was composed of graupel, of heavily rimed large dendritic crystals and of some needles. The temperature of the snow surface was -5.6°C .

Snowfall 3 of 3 March 2003 was sampled at Bachat-Bouloud, near the Chamrousse ski area at an altitude of 1750 m, 15 km E-SE of Grenoble ($45^\circ 7' 10''\text{N}$, $5^\circ 52' 35''\text{E}$). The snow consisted of fine graupel mixed with a few rimed dendritic crystals. The temperature of the snow was 0°C . Snowfall 4 of 2 April 2003 was also sampled at Bachat-Bouloud, 2 cm under the surface where the temperature was -2.4°C . It was composed of coarse grains of graupel 3–6 mm in diameter. All samplings were carried out during the snowfalls.

Snow was sampled carefully to minimize compaction and disturbance to its structure. A stainless steel ultrahigh vacuum container used for SSA measurements was thermalized at snow temperature, filled with snow, sealed and stored in liquid nitrogen at 77 K to prevent any evolution until they were transferred into a cold room at -15°C .

B. Isothermal experiments

Four isothermal experiments labeled 1, 2, 3, and 4 were conducted in a cold room at -15°C . Experiment 1 used snow from Snowfall 1 and so on. Snow sample characteristics and experimental conditions are listed in Table I, along with data on previous similar experiments from Legagneux *et al.*²⁶ numbered 5–9. The procedure to measure snow SSA was methane adsorption at 77 K, followed by the Brunauer-

TABLE I. Snow properties and experimental conditions. Experiments 5 to 9 are from Legagneux *et al.* (see Ref. 26).

Experiment No.	Sampling date and place	Snow crystal types	Cold room temp. °C	Snow density
1	7 November 02 Chamrousse	Rimmed needles, columns, and dendritic crystals	-15	0.10
2	29 January 03 Col de Porte	Graupel, big rimmed dendritic crystals, needles	-15	0.05
3	6 March 03 Bachat-Bouloud	Fine graupel, a few dendritic crystals	-15	0.10
4	2 April 03 Bachat-Bouloud	Coarse graupel, diameter 3–6 mm	-15	0.15
5	16 January 02 Col de Porte	Plates, needles, columns, dendritic crystals, capped prisms, bullet rosettes.	-15	0.075
6	6 February 02 Chamrousse	Short prisms, columns, plates, stacks of plates, various combinations with sharp angles.	-15	0.12
7	6 February 02 Chamrousse	Same as above	-4	0.12
8	21 February 02 Col de Porte	Graupel	-15	0.14
9	21 February 02 Col de Porte	Dendritic crystals, needles, columns, plates	-10	0.18

Emmett–Teller (BET) treatment of the adsorption isotherm, as described in detail by Legagneux and co-workers,²² who estimated the reproducibility at 6% and the overall accuracy, which accounts for systematic errors of the BET treatment, at 12%. This technique does not alter the snow structure and allowed the use of the very same sample for all measurements of a given isothermal evolution.

We recently noticed that methane adsorbs not only on snow, but also on stainless steel at 77 K, which has not been taken into account in our previous articles. The surface area of the container adds to the surface area of snow, which is thus overestimated by about 0.013 m^2 in our device. The SSA is the surface area divided by the mass of snow, and the error on the SSA caused by this artifact depends on the mass of snow in the container and ranges from 25 to $100 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. All data presented here are corrected for this bias. The vials are not transparent and we could not check for snow compaction and density changes.

III. RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Fig. 1 the SSA always decreases with time. Equation (1) was found to fit all curves very well and Table II gives the corresponding parameters A , B , and Δt .

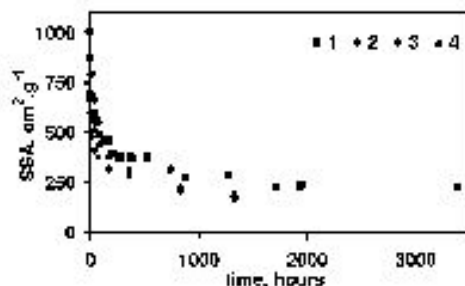


FIG. 1. Evolution with time of the SSA of snow samples 1–4, subjected to isothermal conditions at -15°C . The longest experiment lasted 141 days; $1000 \text{ h} \approx 42 \text{ days}$.

Our preliminary results²⁶ suggested a linear relationship between A and B at -15°C and we were led to speculate that other linear relationships would be valid at different temperatures. This would allow the prediction of the SSA decrease from a set of curves $A=f(B,T)$ and the measurement of the initial SSA. We test this relationship at -15°C . A is plotted against B in Fig. 2 with the data of the present work and those from our previous work.²⁶ The new points (circles) are aligned with the former ones (diamonds), which supports the existence of a simple linear relationship between parameters A and B at -15°C . The equation of the linear regression is $A=0.1242 \times B-19.752$. In the previous article, we had given $A=0.3416 \times B-108.74$. The difference between the two equations is mostly due to the effect of methane adsorption on stainless steel that has been corrected in this article.

These results are encouraging since they have an important predictive value. The linear link between A and B at -15°C relies on seven points, which is enough to exclude the possibility that it could be fortuitous. On the other hand, only two other data points are available, one at -4°C and one at -10°C , and they seem to lie on the same line. This is quite surprising since metamorphism is more intense at higher temperatures and we would therefore expect an accelerated rate of decrease of the SSA. More data are clearly

TABLE II. Fit parameters to Eq. (1): $\text{SSA}=B-A\text{Ln}(t+\Delta t)$.

Expt. No.	Temperature °C	A $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$	B $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$	Δt Hours
1	-15	89.3	904	1.4
2	-15	117.5	1085	1.9
3	-15	70.4	682	3.4
4	-15	95.5	878	2.9
5	-15	61.7	696	18.1
6	-15	82.2	835	28.2
7	-4	68.4	691	19.5
8	-15	95.4	961	15.2
9	-10	74.7	733	100.7

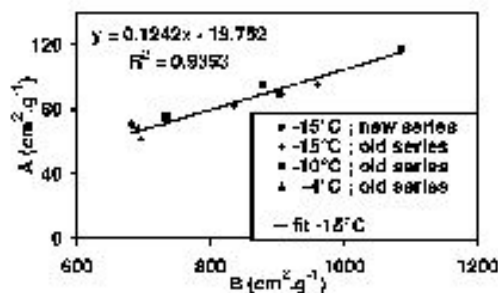


FIG. 2. Plot of parameter B vs parameter A in Eq. (1) for the nine evolutions. The new points at -15°C (circles) are aligned with those of Legagneux *et al.* (see Ref. 26) obtained at -15°C (diamonds). The equation of the least square fit of the data obtained at -15°C is $A = 0.1242 B - 19.752$ and its correlation coefficient is 0.9353. Data points at -10 and -4°C lie close to this fit.

needed to test whether other linear relationships exist at different temperatures and predict the rate of SSA decrease on a wide range of temperatures.

The prediction of the rate of SSA decrease under isothermal conditions thus appears to be possible from simple empirical relationships. However, this aim will not be achieved until much more data are obtained, and isothermal experiments are time consuming. Moreover, Eq. (1) still has no validity at long evolution times and no physical justification at any time. Finally, we have no justification of the linear function $A = f(B)$ and no way of predicting its equation as a function of temperature. In the next section, we therefore try to improve our ability to predict the rate of SSA decrease by using theories of grain coarsening.

IV. THEORETICAL APPROACH

Interfacial surfaces are common in snow, either between air and ice or between two ice crystals. Seasonal snowpacks are indeed divided media composed of entangled snow grains. Their densities range from 0.01 for freshly deposited dendritic snow to 0.5 for hard windpacked snow.⁷ Their SSA ranges from $1580\text{ cm}^2\text{ g}^{-1}$ for fresh snow down to less than $100\text{ cm}^2\text{ g}^{-1}$ for very aged snow.²² Falling snow crystals are often single crystals or clusters of a small number of single crystals. Sintering occurs in snow together with grain coarsening and the resulting snow grains are usually polycrystals.^{11,29} As a consequence, some grain boundaries exist between neighboring single crystals of different orientations.

The interfacial energy associated with the interface between two distinct media increases the free energy of the system, F . Morphological transformations spontaneously tend to minimize F . Under thermal and mechanical equilibrium, in the absence of impurities and other sources of interaction, the evolution is driven by the minimization of the total interfacial energy³⁰ and thus of the total interfacial area. If, as a simplification, snow crystals are considered spherical, this area increases with the grain curvature. The question of predicting the evolution of the total interfacial energy becomes that of predicting the evolution of the grain curvatures and thus of the grain sizes.

Materials scientists have dedicated many efforts to decipher the problem of grains coarsening³¹ since it strongly impacts the properties of ceramics and metal alloys and hence their fabrication processes. Duval³² and Gow^{33,34} successfully applied these theories to ice and deep firm of density greater than 0.5. We are not aware of any attempt to apply theories of grain coarsening to dry seasonal snow. Section IV A recalls these theories, Sec. IV B shows that Eq. (1) can be derived from these theories and Sec. IV C concludes on their predictive value in the case of snow evolving under isothermal conditions.

A. Snow coarsening theories

The first grain coarsening theories addressed the case of dense materials, because only one phase has to be considered. The driving force is then the minimization of the energies of grain boundaries. Grains grow by grain boundary motion to minimize their overall curvature. Burke and Turnbull³⁵ proposed a simple model to predict the time dependence of the mean grain size in any dense material. They assumed that boundary motion is driven by curvature only. A curved interface undergoes a pressure P that depends on its radius of curvature r according to the equation of Laplace

$$P = \frac{2\gamma}{r}, \quad (2)$$

where γ is the interfacial energy. Under pressure P , grain boundaries move with a velocity v proportional to P . They claimed that $P = \mu v$, where μ is a constant multiplicative coefficient. The radius of curvature, r , of the boundary, is assumed proportional to R , the mean radius of an individual grain, so that $r = \lambda R$. The interfacial energy γ is assumed to be independent of the grain boundary. Finally, they give the growth rate of any grain proportional to the grain boundary velocity

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2C\gamma}{\mu\lambda R}, \quad (3)$$

where C is a constant. Integrating Eq. (3) and identifying R with \bar{R} , the mean radius of the grain distribution, they obtained the following equation

$$\bar{R}^2 - \bar{R}_0^2 = Kt, \quad (4)$$

where \bar{R}_0 is the initial mean grain radius and $K = 4C\gamma/\mu\lambda$ is the growth rate. This model does not account for the dispersion of the grain sizes, and implicitly assumes that the mean grain radius evolves like the radius of a grain whose initial size would be \bar{R}_0 . Equation (4) has been derived using restrictive hypotheses and many studies have attempted to make a more realistic description of a material.

Mean field models were proposed^{36–38} to describe the interactions between grains of different sizes. Each grain of a distribution of grains was subjected to an environment whose properties represent the average effect of the overall distribution on that grain. The law of boundary velocity and the shape of the grain size distribution are linked. Feltham³⁶ used a log-normal grain size distribution and solved for the law of boundary motion. Hillert³⁷ suggested a curvature-driven law

of boundary velocity and solved for the corresponding grain size distribution. Louat³⁸ assumed that boundaries moved randomly and also solved for the grain size distribution. Their hypotheses are fairly distinct but, strikingly, they all found that the mean grain radius followed Eq. (4).

These models still did not account for topological constraints on grain growth, or for anisotropy of the interfacial energy. Therefore, Srolovitz *et al.*³⁹ and Anderson *et al.*⁴⁰ generated a grain network and studied its evolution using Monte Carlo simulations. They showed that the mean grain radius followed Eq. (5)

$$\bar{R}^n - \bar{R}_0^n = Kt, \quad (5)$$

where n is called the growth exponent. This result is very similar to Eq. (4), but they obtained values of n greater than 2.

All previous theories apply to dense, pure materials. Real materials, however, often contain impurities or porosity likely to interfere with the grain coarsening process.⁴¹ The case of porous materials has been considered by Greskovitch and Lay⁴² and Lange and Kellett,⁴³ who proposed a two-step mechanism. The porosity is the ratio of the gas phase volume to the volume of the overall material. Grain boundaries in very porous materials of porosity higher than 0.4 are usually located at the necks between grains. Boundary motion implies an increase in its surface area and is energetically unfavorable. The first step thus consists in the filling of the neck by vapor, surface, grain boundary, or lattice diffusion. The grain boundary can then move across the smaller grain and reduce its surface area at the same time. This second step is the usual mechanism of grain boundary migration encountered in dense materials. If the first step is quick, the second step is rate limiting and all happens as if the material was dense. Otherwise, the coarsening rate depends on the first step kinetics. From qualitative considerations, the authors suggested that Eq. (5) should apply with $n=2$ or $n=3$, when the rate limiting process is lattice or surface diffusion, respectively.

Readey⁴⁴ looked at the problem of grain coarsening from a different angle, excluding any mechanism of grain boundary migration. He proposed to interpret the grains growth rates observed in porous TiO₂ ceramics within the theoretical framework developed for Ostwald ripening studies. Ostwald⁴⁵ observed that solid particles dispersed in their melt underwent global coarsening, the largest ones consuming the smallest ones. Readey⁴⁴ showed that the case of solid particles dispersed in a gas phase was analogous, replacing the solute concentrations with the gas partial pressure. We therefore describe the theories of Ostwald ripening as they were given for liquid–solid systems.

Lifshitz and Slyozov⁴⁶ and Wagner⁴⁷ independently gave the first theoretical description of Ostwald ripening, hereafter called the LSW theory. The LSW theory likens the particles to spheres and is concerned with solid–liquid exchanges. The solute concentration far away from the particles is assumed to be constant. Since the equilibrium concentration is related to curvature by Kelvin's Law, small particles melt and large particles grow. Surface is assumed to be rough, so that all molecules that impinge on the surface become incor-

porated. In that case, the growth rate is linearly related to the surface supersaturation. Finally, the theory assumes that the solid volume fraction tends to zero, so that the liquid phase diffusion field around a given particle is not perturbed by the presence of the others. Under these conditions, they demonstrated that after a transient stage, the system reaches a steady-state regime. When this steady state is controlled by liquid phase diffusion, it is characterized by (i) a time-invariant particle size distribution (PSD) when normalized to the mean grain size, (ii) no particle greater than twice the average grain size and (iii) Eq. (5) with $n=3$ for the mean grain size evolution. When the surface kinetics control the rate of coarsening according to a rough interface model, the conclusions are similar but $n=2$ and the maximum grain size is 1.5 times the average grain size.

Many attempts were dedicated to extend the LSW theory to finite solid volume fractions.^{48–52} They again confirmed the validity of Eq. (5), even at solid volume fractions as high as 0.3, the growth rate K being a function of the solid volume fraction ϕ . Finally, De Hoff^{53,54} showed that Eq. (5) still holds for nonspherical particles and that n is not affected by the particles shape.

It is remarkable that these theories all yield Eq. (5) to describe the evolution of the mean grain radius, the only difference between them being the predicted value of n . It probably arises from the fact that they also have in common Kelvin's Law as the driving force of the coarsening process. If any of these theories does apply to snow, our experimental Eq. (1) should be consistent with the general theoretical Eq. (5). We should then be able to determine the value of n in the case of the coarsening of snow grains and possibly use it to identify which theoretical formalism is most suitable.

B. Snow metamorphism and the equations of grain growth theories

Our objective is to test whether we can reproduce our experimental observations with the theoretical Eq. (5), that gives the rate of evolution of the mean grain radius. The difficulty is to convert it into a convenient form to describe the SSA evolution instead of the mean grain radius evolution. This is all the more delicate that the definition of the grain radius of nonspherical grains is somehow arbitrary.^{33,55} For spherical ice particles of radius R_c and density ρ_{ice} , the specific surface area is

$$SSA = \frac{3}{\rho_{ice} R_c}. \quad (6)$$

For nonspherical particles, Eq. (6) should qualitatively hold if multiplied by a form factor f to account for nonsphericity. Assuming that the form factor is time independent, Eq. (5) can be transformed into

$$SSA^n = \frac{SSA_0^n}{1 + KSSA_0^n \left(\frac{\rho_{ice}}{3f} \right)^n t} \quad (7)$$

with SSA_0 the initial specific surface area. Setting

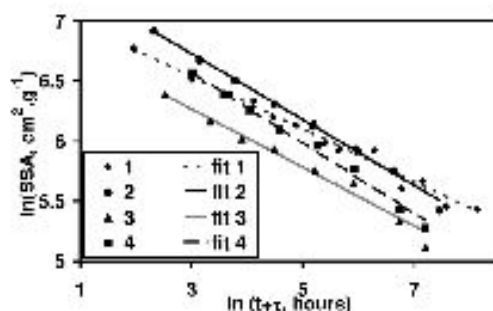


FIG. 3. Log-Log plot of the experimental results fitted by Eq. (9). All evolutions show essentially similar slopes.

$$\tau = \frac{1}{K} \left(\frac{3f}{\rho_{\text{ice}} \text{SSA}_0} \right)^n \quad (8)$$

yields

$$\text{SSA} = \text{SSA}_0 \left(\frac{\tau}{t + \tau} \right)^{1/n}, \quad (9)$$

where τ and n are constants.

In spite of the apparent lack of similarity between this equation and the experimental logarithmic relationship (1), we fitted it to our data. Figure 3 shows the experimental curves of SSA decrease in logarithmic coordinates and Table III lists the fitting parameters SSA_0 , n and τ . The agreement is excellent for all series. In addition, Eq. (9) also has the advantage that a physical meaning can be ascribed to the parameters SSA_0 , τ and n . SSA_0 is unambiguously defined as the initial specific surface area when $t=0$, which makes the fit more constrained. The remaining adjustable parameters n and τ should be linked to physical variables by the grain coarsening theories. Before investigating this important question, we will clarify why Eqs. (1) and (9) both describe the experimental data very well.

At the time scale available to our coarsening experiments, Eqs. (1) and (9) both appear to give suitable fits, but Eq. (9) tends to zero for long coarsening times whereas Eq. (1) becomes negative, which is unrealistic. We demonstrate below that Eq. (1) is an approximation of Eq. (9) under certain conditions. Equation (9) can be rewritten as follows:

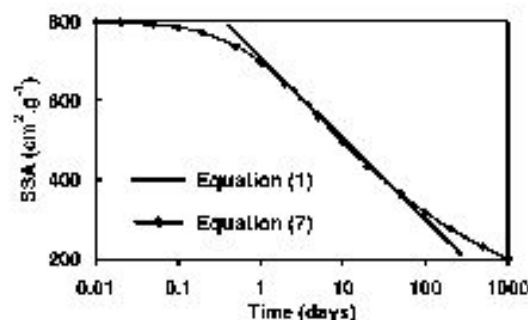


FIG. 4. Comparison of Eqs. (1) and (9). Here, Eq. (1) approximates Eq. (9) well for evolution times between 1 and 70 days.

$$\text{SSA} = \text{SSA}_0 \lambda^{-1/n} \left(\frac{\lambda \tau}{t + \tau} \right)^{1/n}, \quad (10)$$

where λ is a real number. Equivalently

$$\text{SSA} = \text{SSA}_0 \lambda^{-1/n} \exp \left[-\frac{1}{n} \ln \left(\frac{t + \tau}{\lambda \tau} \right) \right]. \quad (11)$$

This exponential can be expanded for $t + \tau \approx \lambda \cdot \tau$, yielding

$$\begin{aligned} \text{SSA} = & \left[\text{SSA}_0 \lambda^{-1/n} \left(1 + \frac{1}{n} \ln(\lambda \tau) \right) \right] \\ & - \left[\text{SSA}_0 \lambda^{-1/n} \frac{1}{n} \right] \ln(t + \tau). \end{aligned} \quad (12)$$

This expression is formally identical to Eq. (1) with B and A corresponding to the brackets, but it only holds in the vicinity of $t = (\lambda - 1)\tau$. Since no restriction was placed on λ , Eq. (9) can be approximated at any time $(\lambda - 1)\tau$ by Eq. (1) if suitable parameters $A(\lambda)$, $B(\lambda)$ and $\Delta t(\lambda)$ are chosen. Figure 4 illustrates the correspondence between Eqs. (1) and (9): Eq. (1) is a good approximation of Eq. (9) over the time range of our experiments.

The reason why A and B are linearly related is, however, not totally clear. We propose the following qualitative arguments. Comparing the brackets that define A and B in Eq. (12) yields Eq. (13)

$$A = \frac{1}{n + \ln(\lambda \tau)} B. \quad (13)$$

Since, according to grain coarsening theories, n characterizes the physical processes that rule snow metamorphism, it is expected to be independent on the experimental conditions. Moreover, Eq. (1) is derived from Eq. (9) for $t \approx (\lambda - 1)\tau$. Since all our experiments last almost 2 or 3 months, the approximation always holds in the same time interval. The value of $\ln(\lambda \tau)$ should thus vary little from one experiment to another. As a consequence, A and B should be simply related by a multiplicative coefficient. The fact that Fig. 2 shows a linear, rather than a proportionality, relationship can probably be ascribed to experimental uncertainty. Forcing the fit through the origin still yields a correlation coefficient of 0.904. These arguments are not limited to a given temperature and A and B should be related by the very same linear relationship for all temperatures. This is consistent with the

TABLE III. Coefficients SSA_0 , τ and n for the best fits obtained with Eq. (9).

Expt. No.	Temperature °C	SSA_0 cm ² g ⁻¹	τ Hours	n
1	-15	870	7.1	4.6
2	-15	1007	10.2	3.6
3	-15	592	12.5	4.1
4	-15	738	18.0	3.4
5	-15	515	39.7	5.0
6	-15	557	68.9	3.7
7	-4	488	37.9	4.3
8	-15	694	57.4	3.4
9	-10	386	217.5	2.8

alignment of all points independently from their temperature in Fig. 2, but again these considerations are purely qualitative and should be taken with care.

Equation (1) has been shown to ensue from Eq. (5) which has been found to have a sound theoretical basis in many previous studies. This legitimates its use as a fitting equation and suggests that one of the grain coarsening theories mentioned above may help predict the rate of SSA decrease. We also stress that Eq. (9) is more adequate than Eq. (1) since it has a more general validity. One of its three parameters is identified as the initial SSA and the physical significance of the other two can possibly be determined from theory. For that purpose, we need to know whether one of the aforementioned theories is consistent with the physical mechanisms that rule snow metamorphism.

C. Theoretical prediction of the rate of SSA decrease

Predicting the rate of SSA decrease requires the knowledge of n and τ . Each grain coarsening theory shows that the average grain radius follows Eq. (5) with a specific value of n that characterizes the physical processes involved in that theory. Each theory also gives its analytical expression of the growth rate K that allows the prediction of τ from Eq. (8). The parameter τ can be determined from a given theory only if n coincides with the value predicted by this theory. This condition is necessary but not sufficient, because many theories yield the same value for n . Since Eq. (5) has been shown to fit our experimental curves of SSA decrease, n can be determined for isothermal snow metamorphism from our data. We then use it to discuss the applicability of each theoretical framework to the determination of τ in snow.

It is remarkable in Fig. 3 that all curves have essentially similar slopes. This in fact corresponds to identical n values and Table III tells us that n is about 4. Unfortunately, none of the aforementioned theories yields $n=4$. We notice that $n \approx 3$ in series 7, but this result should be considered carefully since Legagneux *et al.*²⁶ reported snow heterogeneity problems within this series. It seems therefore unlikely that one of these theories could be used without adjustments to express τ and predict the rate of SSA decrease.

Some grain coarsening theories have also been applied successfully to ice. Duval and Lorius⁵⁶ and Duval⁵⁷ have shown from experimental observations that grain coarsening occurs in dense ice and that the average grain radius follows Eq. (5) with $n=2$. They interpreted this in accordance with the mean field theory developed by Hillert³⁷ for dense materials where coarsening minimizes curvature by grain boundary migration. Gow^{33,34} and Alley, Bolzan, and Whillans⁵⁷ reported the very same coarsening law in firn, i.e., multi-annual snow, of density as low as 0.4. This was explained by Alley, Perepezko, and Bentley,⁵⁸ with the model of Greskovich and Lay.⁴² Arguing that the saturating vapor pressure of ice is very high, they concluded that intense sublimation-condensation cycles filled the necks rapidly so that grain boundary migration was still the rate-limiting step and controlled the long term evolution.

It is legitimate to wonder why seasonal snow should evolve differently from multi-annual snow and yield $n=4$

instead of $n=2$. This difference may arise from a basic reason: we do observe the same material, but not the same morphological changes. The term "grain," in firm studies, refers to a single crystal. In firm, as explained above, the grains grow by grain boundary migration to reduce the inter-grain interface. The surface area that shrinks is that of the ice-ice interface. We measure the specific surface area of snow. We thus follow the surface area reduction of the ice-air interface. Even if both evolutions are curvature driven, the interfaces of interest are not the same. Hence, they cannot be described by the very same theory because the mechanisms that reduce the curvature are different. We conclude that grain coarsening theories developed for dense or porous materials and that deal with ice-ice boundaries cannot help very much to model the evolution of the ice-air interface in isothermal snow.

On the contrary, our problem seems fairly close to the general LSW formalism. Metamorphism in dry isothermal snow is driven by variations in curvature according to Kelvin's law.³⁰ The solid volume fraction remains fairly low since fresh snow densities can be as low as 0.01 and almost always lower than 0.2. The densities of aged seasonal snow rarely exceed 0.45. Surface kinetics are involved through sublimation condensation of water vapor at the sources and sinks, respectively. Finally, it is widely assumed that water vapor diffusion dominates matter fluxes in snow^{11,23,59} as is the case during Ostwald ripening. Yet we neither find $n=2$ nor $n=3$, which corresponds to the prediction of the steady-state theories of Ostwald ripening, for growth limited, respectively, by surface kinetics on a rough interface or diffusion in the vapor phase.

Many reasons can be invoked to explain why these steady-state theories of Ostwald ripening fail to reproduce the behavior of snow. (i) The geometrical assumption of disconnected spheres may be inapplicable. (ii) Surface processes are rate limiting but differ from the rough interface model. (iii) The steady-state regime has not been reached and the conclusions of the steady-state theories of Ostwald ripening do not apply. We address these hypotheses successively.

(i) Snow crystals are not spherical, especially in fresh snow. Moreover, snow crystals are not isolated but belong to a continuous network. This modifies the diffusion field around the grains and possibly the kinetics of coarsening. Accounting precisely for geometrical effects necessitates complex 3D modeling, which is far beyond the scope of this article. However, it has been shown that nonsphericity or a volume fraction of solid different from zero modify the growth rate but do not affect the growth exponent.^{48,49,53,54} We thus do not think that (i) alone explains our high n values.

(ii) At high temperatures, disorder appears on the ice surface, forming what is called the quasiliquid layer.^{60,61} This has at least two effects. First, the water molecules are less bonded in the quasiliquid layer, their mobility increases and the possibility of significant surface diffusion cannot be completely ruled out. Second, it lowers the free energy of formation of a stable nucleus of a new growth layer on the ice surface and allows the crystal to grow by layer nucleation.^{62,63} Growth limited by surface processes other

than those described by a rough interface model could yield $n \neq 2$. For example, Cabane, Laporte, and Provost⁶⁴ investigated the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts and reported growth exponents between 5 and 7. Among other explanations, they suggested that this could be due to interface-controlled Ostwald ripening with a surface nucleation mechanism.

We attempt to discard hypothesis (ii) by demonstrating that in snow, gas phase diffusion is more efficient than surface diffusion and that surface kinetics thus do not limit the growth rate. To prove this, we conducted another isothermal evolution with snow similar to that used in experiment 4. The only difference was that we evacuated the container so that all the evolution took place in pure water vapor, at the saturating vapor pressure of water at -15°C . These conditions, presumably, do not influence much the rate of sublimation-condensation or the rate of surface diffusion, but they increase the diffusion coefficient of water in the gas phase by more than two orders of magnitude. If diffusion is actually rate limiting, the rate of SSA decrease should be much higher under vacuum. SSA decreased in 200 h by a factor of 2 under 1 atm of air and by a factor of 10 in the absence of air. We can then consider that diffusion is rate limiting under isothermal conditions at -15°C . This is consistent with Ostwald ripening limited by diffusion. Hypothesis (ii) therefore does not explain why we find $n \approx 4$. However, we recognize that this conclusion relies on the initial assumption that the absence of air does not affect the surface processes, which still needs more support.

(iii) We now have to evaluate whether the steady-state regime is established or not, i.e., whether the scaled PSD reaches a time-stable shape. This is all the more important that analytical expressions of τ are available only under steady-state conditions. In recent experiments, Alkemper *et al.*⁶⁵ and Snyder, Alkemper, and Voorhees^{50,51} observed Ostwald ripening of solid-Sn particles in a Pb-Sn liquid mixture. They conducted these experiments in conditions that carefully respected the LSW hypothesis and with various volume fractions of solid. A major issue of their work was that their experiments never reached steady state. Although they did obtain Eq. (5) with $n = 3$, they cannot apply steady-state theories to derive conclusions from this value and, in particular, it cannot be concluded that gas phase diffusion was rate limiting. They demonstrated that the transient model of Akaiwa and Voorhees⁴⁹ reproduced the observed particle size distributions and growth rates remarkably well and, in any case, much better than the steady-state models. Cabane, Laporte, and Provost⁶⁴ also proposed that growth in the transient regime could explain their high growth exponents for Ostwald ripening of quartz in silicic melts. Figure 5 shows why a transient regime can be described by Eq. (5) and $n > 3$. Within the time space of a few months accessible to experiment, the fictitious experimental curve of SSA decrease does not reach the asymptotic curve of slope $1/3$ but seems to reach an asymptotic curve of slope $1/n$ with $n > 3$.

We thus conclude that the most likely explanation for our high values of n appears to be that steady state has not been reached. However, a better understanding of aspects such as surface processes during snow metamorphism under

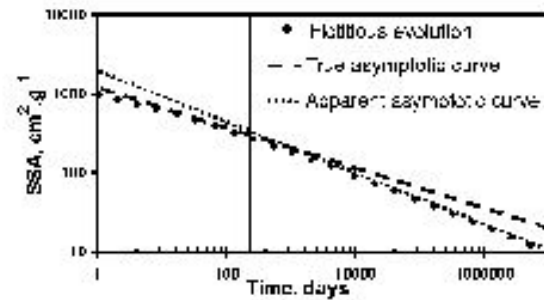


FIG. 5. Diamonds: fictitious curve of SSA decrease in log-log coordinates. Dotted line: true asymptote of slope $1/3$. It is not reached within the time accessible to experiments, indicated by the solid vertical line (a few hundred days). Dashed line: apparent asymptote of slope $1/n_{\text{apparent}} < 1/3$ reached after a few hundred days.

atmospheric conditions would help to strengthen our conclusion.

The coarsening processes are slow in isothermal snow and probably need time to reach steady state. To test the possibility that grain coarsening in our experiments did occur in the transient regime, we need to compare the PSDs at different steps of the evolution. Unfortunately, it is difficult to define a PSD in fresh snow because grains have tortuous shapes. On the other hand, curvature maps can be obtained by x-ray tomography.⁶⁶ We thus propose to use the curvature distribution rather than the PSDs. For spheres, the PSD's invariance implies the invariance of the surface curvature distribution as follows. With R_m the average grain radius, R_x the radius of a given grain, and x the dimensionless radius defined by $R_x = x \cdot R_m$, the number N of grains in each size class must be related by a constant function of x to verify the time invariance of the PSD

$$\frac{N(R_x)}{N(R_m)} = f(x). \quad (14)$$

Consequently, the ratio between the surfaces S of radius of curvature R_m and R_x is also a function of x alone

$$\frac{S(R_x)}{S(R_m)} = \frac{N(R_x)4\pi R_x^2}{N(R_m)4\pi R_m^2} = f(x) \left(\frac{1}{x}\right)^2. \quad (15)$$

Flin *et al.*²⁷ used tomographic data to derive the curvature distribution at different steps of evolution of fresh snow in isothermal conditions at -2°C . We plotted their surface curvature distribution scaled by the mean grain size at various steps of evolution (Fig. 6). The trend is clear and shows that the distribution becomes more symmetric and that the maximum translates toward high radii. The curvature distribution is not constant, which we interpret as a proof that the steady-state regime has not been reached. Since metamorphism is faster at higher temperature, the PSD should reach its steady shape even more slowly at lower temperatures such as encountered in our experiments.

From this discussion, we conclude that the value $n = 4$ in Eq. (5), found for the rate of decrease of snow SSA under isothermal conditions, is mainly due to the fact that steady state has not been reached. A contribution of items (i)–(iii) to

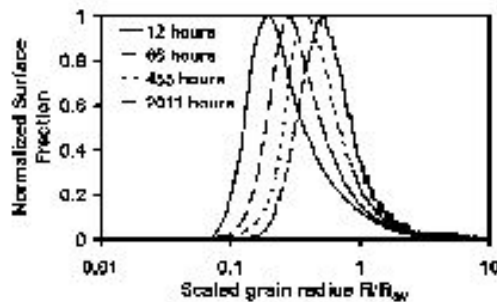


FIG. 6. Normalized surface fraction vs scaled grain radius at given times during the isothermal evolution of snow at -2°C . All data from this figure are from Flin *et al.* (see Ref. 27). The evolution suggests that the steady-state regime for Ostwald ripening has not been reached.

explain this observation cannot be definitely ruled out, until the kinetic processes that occur on the surface of ice are better understood. Anyway, a direct prediction of the rate of SSA decrease in isothermal snow from the theories of Ostwald ripening in steady state is not possible. On the other hand, the description of the physics of snow metamorphism with the framework of Ostwald ripening in transient regime seems adequate, and this warrants further developments.

V. SUMMARY AND CONCLUSION

Experimental results on the isothermal evolution of the specific surface area of snow are presented and complement previous data by Legagneux *et al.*²⁶ They are well fitted by a logarithmic equation $\text{SSA} = B - A \ln(t + \Delta t)$ and the linear relationship between parameters A and B , suggested by Legagneux *et al.*²⁶ is confirmed.

We investigated the possibility of using grain coarsening theories to shed some light on these results and to predict the rate of SSA decrease. The general properties of those theories allowed us to propose a better equation to fit the data (9). This equation holds even at long times of evolution, is locally approximated by the logarithmic Eq. (1), and one of its three parameters is readily identified with the initial specific surface area SSA_0 . However, none of the theories reviewed here applies directly to snow grain coarsening.

The main physical processes involved in the decay of snow SSA are those of Ostwald ripening. Ostwald ripening theories show the existence of a steady-state regime, characterized by a time invariant PSD when scaled to the mean grain radius. The PSD invariance implies the surface curvature distribution invariance, at least for spherical particles. If these considerations apply to snow, then the data of Flin *et al.*²⁷ indicate that the steady-state regime was not reached after 2011 h of isothermal evolution at -2°C . Considering the accelerating effect of temperature on metamorphism, we suggest that isothermal snow probably does not have enough time to reach the steady-state distribution within a few months. The prediction of the rate of SSA decrease under isothermal conditions thus cannot arise from the steady-state theories but would likely ensue from simulations of the transient Ostwald ripening.

Complex 3D models of transient Ostwald ripening exist but they handle disconnected spherical particles.⁴⁰ A model with realistic 3D geometry is being developed by Flin *et al.*,²⁷ but as mentioned above, they do not account for the limiting effect of gas phase diffusion to determine the overall coarsening rate. In future work, we therefore plan to investigate transient Ostwald ripening with a simple mean field model. Our intention is to test the ability of such a basic model to reproduce satisfactorily the experimental curves of SSA decrease. It will help to estimate the dependency of n and τ on crucial variables such as snow temperature, density, and the initial PSD.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CNRS through Program National de Chimie Atmosphérique (PNCA). The authors thank Jean-Bruno Brzoska, Frédéric Flin, and co-workers from CEN-Météo France for making their data available prior to publication, and for stimulating discussions.

- ¹S. C. Colbeck, *Rev. Geophys.* **29**, 81 (1991).
- ²E. Brun, E. Martin, V. Simon, C. Gendreau, and C. Coléou, *J. Glaciol.* **35**, 333 (1989).
- ³E. Brun, P. David, M. Suchel, and G. Brunot, *J. Glaciol.* **38**, 13 (1992).
- ⁴Y. Durand, G. Giraud, E. Brun, L. Merindol, and E. Martin, *J. Glaciol.* **45**, 469 (1999).
- ⁵H. Dang, C. Genthon, and E. Martin, *Ann. Glaciol.* **25**, 170 (1997).
- ⁶C. A. Shuman and R. B. Alley, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 2643 (1993).
- ⁷P. Domine and P. B. Shepson, *Science* **297**, 1506 (2002).
- ⁸G. Seligman, *Snow Structure and Ski Field. An Account of Snow and Ice Forms met with in Nature and a Study on Avalanches and Snowcraft* (Macmillan, London, 1936).
- ⁹M. R. De Quervain, Association Internationale d'hydrologie Scientifique, International Association of Scientific Hydrology. *Extrait des Comptes Rendus et Rapports, Assemblée Générale de Toronto 1957*, Vol. 4, pp. 225–239 (1958).
- ¹⁰S. C. Colbeck, Cold Regions Research and Engineering Laboratory Research Report **313**, 1–11 (1973).
- ¹¹S. C. Colbeck, *Rev. Geophys. Space Phys.* **20**, 45 (1982).
- ¹²C. Raymond and K. Tuszka, *J. Glaciol.* **22**, 83 (1979).
- ¹³E. Brun, *Ann. Glaciol.* **13**, 22 (1989).
- ¹⁴S. C. Colbeck, *J. Geophys. Res.* **88**, 5475 (1983).
- ¹⁵M. Sturm and C. S. Benson, *J. Glaciol.* **43**, 42 (1997).
- ¹⁶S. C. Colbeck, *Water Resour. Res.* **22**, 595 (1986).
- ¹⁷D. Marbouty, *J. Glaciol.* **26**, 303 (1980).
- ¹⁸H. Schwander, B. Mayer, A. Ruggaber, A. Albold, G. Sedlmeyer, and P. Koepke, *Appl. Opt.* **38**, 3869 (1999).
- ¹⁹W. Abdalati and K. Steffen, *J. Glaciol.* **44**, 523 (1998).
- ²⁰E. M. Arons and S. C. Colbeck, *Rev. Geophys.* **33**, 463 (1995).
- ²¹M. R. Albert, *Ann. Glaciol.* **23**, 138 (1996).
- ²²L. Legagneux, A. Cabanes, and F. Domine, *J. Geophys. Res.* **107**, 4335 (2002).
- ²³S. A. Sokratov, *Cold Regions Sci. Technol.* **33**, 263 (2001).
- ²⁴A. Cabanes, L. Legagneux, and F. Domine, *Atmos. Environ.* **36**, 2767 (2002).
- ²⁵A. Cabanes, L. Legagneux, and F. Domine, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 661 (2003).
- ²⁶L. Legagneux, T. Lauzier, P. Domine, W. Kuhn, T. Heinrichs, and K. Techner, *Can. J. Phys.* **81**, 459 (2003).
- ²⁷F. Flin, J. B. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou, and R. A. Pieritz, *Ann. Glaciol.* **38**, (2004) (in press).
- ²⁸F. Flin, J. B. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou, and R. A. Pieritz, *J. Phys. D* **36**, 1 (2003).
- ²⁹S. C. Colbeck, *CRREL Rep.* **97-10**, 1–17 (1997).
- ³⁰S. C. Colbeck, *J. Glaciol.* **26**, 291 (1980).
- ³¹H. V. Atkinson, *Acta Metall.* **36**, 469 (1988).
- ³²P. Duval, *Ann. Glaciol.* **6**, 79 (1985).
- ³³A. J. Gow, *J. Glaciol.* **8**, 241 (1969).

- ³⁴A. J. Gow, Cold Regions Research and Engineering Laboratory Research Report 300, 1-19 (1971).
- ³⁵J. E. Burke and D. Turnbull, Prog. Met. Phys. **3**, 220 (1952).
- ³⁶P. Feltham, Acta Metall. **5**, 97 (1957).
- ³⁷M. Hillert, Acta Metall. **13**, 227 (1965).
- ³⁸N. P. Louat, Acta Metall. **22**, 721 (1974).
- ³⁹D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Sahni, and G. S. Grest, Acta Metall. **32**, 793 (1984).
- ⁴⁰M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni, Acta Metall. **32**, 783 (1984).
- ⁴¹R. J. Brook, *Treatise on Materials Science and Technology*, edited by F. E. Y. Wang (Academic, New York, 1976), Vol. 9, p. 331.
- ⁴²C. Greskovitch and K. W. Lay, J. Am. Ceram. Soc. **55**, 142 (1971).
- ⁴³F. P. Lange and B. J. Kelleff, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 735 (1989).
- ⁴⁴M. J. Readey and D. W. Readey, J. Am. Ceram. Soc. **70** (1987).
- ⁴⁵W. Ostwald, *Analytische Chemie*, 3rd ed. (Engelmann, Leipzig, 1901).
- ⁴⁶I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- ⁴⁷C. Wagner, Z. Elektrochem. **65**, 581 (1961).
- ⁴⁸A. D. Brailsford and P. Wynblatt, Acta Metall. **27**, 489 (1979).
- ⁴⁹N. Akaiwa and P. W. Voorhees, Phys. Rev. E **49**, 3860 (1994).
- ⁵⁰V. A. Snyder, J. Alkemper, and P. W. Voorhees, Acta Mater. **48**, 2689 (2000).
- ⁵¹V. A. Snyder, J. Alkemper, and P. W. Voorhees, Acta Mater. **49**, 699 (2001).
- ⁵²R. N. Stevens and C. K. L. Davies, J. Mater. Sci. **37**, 765 (2002).
- ⁵³R. T. De Hoff, Acta Metall. **32**, 43 (1984).
- ⁵⁴R. T. De Hoff, Acta Metall. Mater. **39**, 2349 (1991).
- ⁵⁵E. E. Underwood, *Quantitative Stereology* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1970).
- ⁵⁶P. Duval and C. Lorius, Earth Planet. Sci. Lett. **48**, 59 (1980).
- ⁵⁷R. B. Alley, J. P. Bolzan, and I. M. Whillans, Ann. Glaciol. **3**, 7 (1982).
- ⁵⁸R. B. Alley, J. H. Pesepezo, and C. R. Bentley, J. Glaciol. **32**, 415 (1986).
- ⁵⁹Z. Yosida, Low Temp. Sci. A **7**, 19 (1955).
- ⁶⁰M. Faraday, Philos. Mag. **17**, 162 (1859).
- ⁶¹A. Döppenschmidt and H. J. Butt, Langmuir **16**, 6709 (2000).
- ⁶²T. Kuroda and R. Lacmann, J. Cryst. Growth **56**, 189 (1982).
- ⁶³J. Nelson and C. Knight, J. Atmos. Sci. **55**, 1452 (1998).
- ⁶⁴H. Cabane, D. Laporte, and A. Provost, Contrib. Mineral. Petrol. **142**, 361 (2001).
- ⁶⁵J. Alkemper, V. A. Snyder, N. Akaiwa, and P. W. Voorhees, Phys. Rev. Lett. **82**, 2725 (1999).
- ⁶⁶J. B. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou, K. Xu, and R. A. Pieritz, Eur. Phys. J. A **7**, 45 (1999).

3.3.3. COMPLEMENT

Les théories du mûrissement d'Ostwald permettent d'interpréter nos résultats d'évolution isotherme de la surface spécifique de neige sèche et de retrouver l'équation logarithmique à partir de la relation théorique générale (3.2) décrivant l'évolution de la taille des grains. Nos données expérimentales et celles de FLIN ET AL. (2004) indiquent néanmoins que le régime quasi-stationnaire du mûrissement d'Ostwald n'est pas atteint. Dans ces conditions, l'évolution de la surface spécifique dépend de la distribution de rayons de courbure (DRC) de la neige et la relation linéaire empirique entre les paramètres A et B de la relation (3.1) ne peut être qu'approximative.

Une prédiction précise de la décroissance de la surface spécifique ne peut être déduite qu'en simulant l'évolution de la DRC lors du mûrissement d'Ostwald en régime transitoire. LEGAGNEUX ET DOMINE (2005), suite à cette étude, ont développé un modèle transitoire de mûrissement d'Ostwald en champ moyen. FLIN ET AL. (2003), dans leur modèle de croissance des grains de neige en évolution isotherme, avaient choisi de privilégier la géométrie exacte en trois dimensions d'un échantillon de neige. Pour que ce soit numériquement possible, ils avaient dû faire des hypothèses simplificatrices, par exemple en ne prenant pas en compte les effets de limitation par la diffusion de la vapeur d'eau. Pour atteindre leur objectif, LEGAGNEUX ET DOMINE (2005) se sont au contraire basés sur une description simplifiée de la géométrie de la neige afin de pouvoir décrire les processus physiques importants. Ils se sont donc reposés sur une approche en une dimension d'une distribution de sphères non-jointives dans une représentation en champ moyen. Ce type de modèle consiste à attribuer à chaque grain un environnement qui représente l'effet moyen produit sur ce grain par la présence de tous les autres.

Un problème majeur lié à ce type de modèle est qu'il ne permet pas de prendre en compte les structures à rayon de courbure négatif, les concavités. Les concavités apparaissent dans la neige dès que deux grains sont en contact. Il est impossible de décrire l'évolution d'une concavité sans décrire l'évolution des grains voisins. Le traitement des concavités est donc fondamentalement incompatible avec une description en champ moyen, qui décrit séparément le grain et l'environnement du grain. Des distributions de rayons de courbure obtenues par FLIN ET AL. (2004) par microtomographie de rayons X suggèrent que les structures concaves sont nettement moins nombreuses que les structures convexes. LEGAGNEUX ET DOMINE (2005) ont donc décidé de négliger les concavités dans leur modèle, au bénéfice de pouvoir traiter librement la diffusion.

Physiquement, leur modèle repose sur la résolution de l'équation de Laplace¹ en symétrie sphérique à une dimension (cf. Annexe E dans LEGAGNEUX, 2003) et sur la loi de Kelvin (1.1) et la première loi de Fick² pour représenter les flux de diffusion de la vapeur d'eau dans l'environnement de chaque sphère de la distribution. Les mécanismes d'incorporation des molécules d'eau dans le grain sont décrits par la loi de Langmuir-Knudsen (cf. § 3.1.2 : « Modélisation de la décroissance de la surface spécifique »). En faisant alors l'hypothèse que les mécanismes d'incorporation en surface des cristaux ne sont pas limitants, ils supposent par défaut que le coefficient d'accommodation α dans l'équation de Langmuir-Knudsen est égal à 1. En appliquant la conservation des flux de diffusion et d'incorporation des molécules d'eau pour chaque grain, ils déduisent de cette combinaison d'équations le taux de croissance de chaque sphère de glace de la distribution, caractérisée par son rayon de courbure.

Pour tester ce modèle, LEGAGNEUX ET DOMINE (2005) l'ont confronté aux données de distributions de rayons de courbure obtenues par FLIN ET AL. (2004) par microtomographie de rayons X d'une neige ayant évolué en conditions isothermes à -2 °C (cf. § 3.1.1 : « Résultats expérimentaux »). Les résultats confirment que le régime transitoire dans le cas de la neige isotherme est extrêmement long. Le modèle parvient à reproduire de façon très convaincante l'évolution de la DRC mesurée par FLIN ET AL. (2004). Ceci indique que les processus physiques mis en jeu et les flux de vapeur d'eau sont bien reproduits. En particulier, le choix du coefficient d'accommodation $\alpha = 1$ est justifié *à priori*, ce qui soutient l'hypothèse que la diffusion est le processus limitant. De plus, leurs résultats laissent apparaître que la géométrie exacte des grains de neige et leur arrangement spatial ne semblent pas nécessaires pour prédire correctement l'évolution de la DRC sur une période de trois mois à -2 °C. En revanche, une description géométrique élaborée est indispensable pour calculer la surface spécifique de la neige à partir de la DRC. En effet, l'hypothèse géométrique qui consiste à assimiler la neige à un ensemble de sphères est trop limitante et la formule (1.4) (cf. § 1.4.1 : « Surface spécifique : généralités ») ne permet pas d'accéder à la surface spécifique réellement observée. LEGAGNEUX ET DOMINE (2005) en concluent que cette difficulté compromet fortement la possibilité de prédire précisément l'évolution de la surface spécifique à partir de ce modèle seul.

¹Le champ de diffusion vérifie l'équation de Laplace : $\Delta P = 0$ avec P la pression (en Pa) et Δ l'opérateur différentiel « Laplacien ».

²La première loi de Fick décrit le flux de vapeur d'eau φ (en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction de sa pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (en Pa) et ce, à travers une surface S (en m^2) : $\varphi = -D S \text{grad}(P_{\text{H}_2\text{O}})$ avec $D = 2.10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans l'air.

CHAPITRE 4 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN CONDITIONS DE GRADIENT. PARAMETRISATIONS POUR LES MODELES DE NEIGE

Les développements théoriques nécessaires à la prédiction de l'évolution de la surface spécifique du milieu à géométrie complexe qu'est la neige se révèlent donc extrêmement ardues, même dans les conditions les plus simples, c'est-à-dire en système fermé isotherme. Il est donc clair qu'une compréhension théorique de l'évolution de la neige dans des conditions naturelles représente un travail important qui dépasse largement le cadre de cette thèse.

Des équations décrivant l'évolution de la surface spécifique de la neige en fonction du temps sont cependant nécessaires pour mieux prédire les variables physiques comme l'albédo et la perméabilité, et les échanges chimiques entre l'air et la neige. Afin d'avancer dans cette voie, nous avons eu pour stratégie de développer des paramétrisations empiriques de la surface spécifique de la neige. Nous nous sommes basés pour cela sur des mesures effectuées en chambre froide, dans des conditions plus réalistes qu'un milieu isotherme, ainsi que sur des données acquises en conditions naturelles. Les applications que nous avons obtenues de ces travaux sont présentées dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie concerne la compilation de 340 valeurs de surface spécifique accumulées au cours de ces dernières années, desquelles sont déduites des paramétrisations simples fonctions de la densité de la neige.

4.1. VITESSE DE DECROISSANCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE NEIGE EN CONDITIONS ISOTHERMES ET DE GRADIENT

4.1.1. PREMIERE PARAMETRISATION DU TAUX DE DECROISSANCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE NEIGES NATURELLES

Une première paramétrisation des variations de la surface spécifique de la neige avec le temps a été proposée par CABANES ET AL. (2003). Ils ont suivi l'évolution, sur 4 à 18 jours, de huit chutes de neiges différentes des Alpes et de l'Arctique (Alert dans l'Arctique canadien et Ny-Ålesund au Svalbard). La surface spécifique de la neige a été mesurée par la méthode d'adsorption de méthane à 77 K décrite par LEGAGNEUX ET AL. (2002). Comme l'avaient déjà mis en évidence CABANES ET AL. (2002), ils ont confirmé que les processus à l'origine de la décroissance de surface spécifique, observée dans tous les cas, étaient dus au métamorphisme, impliquant notamment l'arrondissement des grains de neige et la disparition

rapide de leurs microstructures. Un autre facteur responsable de l'accélération de cette décroissance a été repéré comme étant le vent.

Sur la base de leurs résultats, CABANES ET AL. (2003) ont tenté d'ajuster la décroissance temporelle de la surface spécifique (SS) des couches de neige étudiées à trois types d'équations :

- linéaire, $SS = SS_0 - \alpha_{lin} t$;
- exponentielle, $SS = SS_0 e^{-\alpha_{exp} t}$;
- et logarithmique, $SS = -\alpha_{log} \log(t) + SS_0$.

où SS_0 correspond à la surface spécifique initiale de la neige à $t = 0$ (ou après une évolution d'une unité de temps dans le cas de l'expression logarithmique). α_{lin} et α_{exp} représentent des constantes de temps et α_{log} est apparenté au taux de décroissance de la surface spécifique. Il apparaît, sans que cela puisse être expliqué, que la corrélation la plus forte est obtenue pour la relation logarithmique, même si les lois linéaire et exponentielle donnent également de bons résultats.

CABANES ET AL. (2003) mettent également en évidence l'existence d'une relation entre la vitesse de décroissance de la surface spécifique et la température d'évolution de la neige. Ils montrent que la meilleure corrélation ($R^2 = 0,63$) est obtenue pour la constante de temps α_{exp} . En faisant l'hypothèse que la décroissance de la surface spécifique est un procédé thermiquement activé obéissant à une loi d'Arrhénius, ils obtiennent finalement la paramétrisation suivante, à combiner avec la relation exponentielle du paragraphe précédent :

$$\alpha_{exp} (jour^{-1}) = 76,6 \exp^{\frac{1708}{T(K)}} \quad (4.1)$$

Cette paramétrisation, ayant été déterminée à partir d'une quantité de données assez restreinte, permet de prédire le taux de décroissance de la surface spécifique avec une incertitude de 50 %. CABANES ET AL. (2003) l'ont testée dans le cas de l'évolution d'une couche de neige à -40°C . Dans ces conditions, la réduction de moitié de la surface spécifique initiale de la neige est obtenue au terme de 14 jours alors qu'elle nécessite seulement 5 jours à la température de -1°C .

4.1.2. RESUME DE L'ARTICLE 3

Nous avons réalisé des expériences de laboratoire en conditions isothermes et de gradients thermiques, au cours desquelles la décroissance de la surface spécifique a été mesurée sur plusieurs mois. Pendant une saison complète, nous avons également effectué le suivi de la surface spécifique de plusieurs couches de neige d'Alaska Centrale, dans un manteau

neigeux sujet à un métamorphisme intense. La surface spécifique des mêmes couches de neige, issues d'un manteau neigeux soumis artificiellement à des conditions quasi-isothermes, a également été mesurée.

Comme dans les travaux précédents, nous avons observé que la décroissance de la surface spécifique suivait toujours une loi logarithmique. Les trois variables ajustables de cette loi peuvent être paramétrées en fonction de la surface spécifique initiale de la neige et de sa température moyenne d'évolution. Une paramétrisation a ainsi été développée pour les expériences isothermes et peut être également appliquée aux situations quasi-isothermes expérimentées en Alaska. Une seconde paramétrisation a été fournie pour les cas de gradients de température et s'applique de façon aussi satisfaisante aux expériences de laboratoire et au manteau neigeux naturel de « taïga ».

Ces paramétrisations ont permis de démontrer que des températures d'évolution plus élevées accélèrent la décroissance de la surface spécifique et que cette dernière est également plus rapide en conditions de gradient que dans le cas isotherme. Leurs conditions d'application sont discutées et ces paramétrisations sont ensuite utilisées pour spéculer sur l'impact éventuel du changement climatique sur la surface spécifique de la neige. En fonction du scénario choisi, les modifications induites de vitesse de décroissance de la surface spécifique, et donc l'albédo de la neige, produisent, selon les cas, des rétroactions positives ou négatives sur le changement climatique.

4.1.3. ARTICLE 3 :

THE RATE OF DECREASE OF THE SPECIFIC SURFACE AREA OF DRY SNOW: ISOTHERMAL AND TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS

A.-S. TAILLANDIER¹, F. DOMINE^{1*}, W.R. SIMPSON^{2,3}, M. STURM⁴, AND T.A. DOUGLAS⁴

¹ CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex, France

² Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, 903 Koyukuk Drive, P.O. Box 757320, Fairbanks, Alaska 99775-7320, USA

³ Department of Chemistry, University of Alaska Fairbanks, USA

⁴ U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, P.O. Box 35170, Fort Wainwright, Alaska 99703-0170, USA

* corresponding author: florent@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Abstract

The specific surface area (SSA) of snow is its surface area available to gases per unit mass. It is a central variable to quantify air-snow exchange of chemical species and it is also closely related to other snowpack physical variables, such as albedo. Because of metamorphism, snow SSA almost always decreases with time, but few data are available to quantify its rate of decrease and to parameterize it in models of snowpack evolution. We have thus performed laboratory experiments under isothermal and temperature gradient conditions, during which SSA decrease was monitored for several months. We have also monitored for a whole season the SSA of several snowfalls in Central Alaska, where large temperature gradients develop in the snowpack. The same snow layers were also monitored in a manipulated snowpack, where the temperature gradient was greatly reduced. We observe, as in previous studies, that SSA decay follows a logarithmic equation with 3 adjustable variables, that can be parameterized from the initial snow SSA and its mean temperature of evolution. One parameterization is found for the isothermal experiments and is also applicable to the quasi-isothermal cases studied in Alaska. Another parameterization is found for the temperature gradient case, that applies equally well to the laboratory experiments and to the natural snowpack in Alaska. It is found that higher temperatures accelerate SSA decrease and that this decrease is faster under temperature gradients than under quasi-isothermal conditions. We discuss the conditions of applicability of these parameterizations and use them to speculate on the effect of climate change on snow SSA. Depending on the scenario chosen, changes in the rate of decay of snow SSA and hence in snow albedo may produce either negative or positive feedbacks on climate change.

Introduction

In nature, snow crystals within the dry snowpack are subjected to water vapor gradients produced by temperature gradients in the snowpack and by curvature gradients on the surface of snow crystals. This drives sublimation/condensation cycles resulting in modifications of snow crystal sizes and shapes. These modifications are regrouped under the term "snow metamorphism" and are responsible for the changes in the physical properties of the snowpack (Marbouty, 1980, Colbeck, 1983, Domine et al., 2003). Metamorphism also affects snow chemistry through several processes, as reviewed by Dominé and Shepson (2002). Sublimation/condensation cycles can entrain trace gases soluble in ice and lead to their exchange with the atmosphere, modifying the composition of both the snow and the atmosphere. Gases can adsorb on or desorb from snow crystal surfaces as the snowpack temperature and the composition of interstitial air change. Adsorbed gases can diffuse inside snow grains. They can also undergo surface chemical reactions, some of them driven by sunlight. Most of these physical and chemical processes involve the surface of snow crystals and quantifying them requires the knowledge of the surface area of snow. Since this surface area changes during metamorphism (Cabanès et al., 2002 and 2003; Legagneux et al., 2004), these variations must be described in models of snow physics and chemistry and this is a complex task (Legagneux and Domine, 2005; Flin et al., 2003).

The variable used to describe the surface area available for chemical processes is the specific surface area (SSA). Its actual definition is the snow surface area accessible to gases per unit mass, usually expressed in $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ (Legagneux et al., 2002). Legagneux et al. (2002) measured a large range of values for the SSA of snow, from less than $100 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ for aged snow to $1,580 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ for just fallen snow. Lei and Wania (2004) recently showed that the value of the snow SSA is crucial to model the scavenging of organic species by precipitating snow. The amount of chemicals initially deposited to the snow cover is strongly dependent on this parameter. Daly and Wania (2004) investigated the effect of a snow cover on the fate of persistent organic contaminants in the environment. For this purpose, they modified an existing multimedia fate model and added snow scavenging and the presence of a seasonal snowpack, where organic contaminants would adsorb. Calculated wintertime atmospheric concentrations resulted in low values if simulations were based on a high snow SSA. Inversely a lower value of SSA gave higher concentrations of organic contaminants in the air. This demonstrates the importance of knowing snow SSA to model air-snow chemical interactions.

Snow SSA almost always decreases monotonously with time (Cabanes et al., 2002 and 2003; Legagneux et al., 2004) and this should be taken into account in models of air-snow exchange of chemical species. Ideally the rate of decay of snow SSA would be included in models and this appears necessary to predict events such as spikes of pollutants in air, soil or water during snowmelt.

A quantitative understanding of the rate of decay of snow SSA would also benefit snow physical models. For example, snow albedo depends on grain size (Warren, 1982), which can be related to SSA if assumptions on grain shapes are made. Recently, Domine et al. (submitted) have shown the existence of a simple monotonous relationship between snow spectral albedo and snow SSA, which confirms this assertion. Understanding the rate of decay of the SSA of the surface snow layers will thus help in predicting the evolution of the energy budget of a snowpack after a snowfall. Other snow physical variables may potentially be related to snow SSA. For example, snow permeability is related to grain size (e.g. Jordan et al., 1999 and references therein) and further work may relate it to SSA.

Cabanes et al. (2003) first proposed an empirical exponential decay function of snow SSA depending on time and temperature, based on the evolution of surface snow layers sampled in the Alps and in the Arctic. These authors mentioned that other analytical forms could describe the decay of snow SSA more accurately, but the exponential function was chosen because it was easier to use and to express a temperature dependence. Complementary laboratory experiments were subsequently performed, first under isothermal conditions. Legagneux et al. (2003) observed that the best fits of SSA decays were obtained using a logarithmical decay law on the form:

$$SSA(t) = B - A \ln(t + \Delta t) \quad (1)$$

where A , B and Δt are adjustable parameters, A and B being expressed in the same units as the SSA. Remarkably, they observed that A and B were linearly correlated for a given temperature. Although equation (1) provides a simple parameterization of SSA, it was not originally based on a theory and clearly has its limits, as for example SSA values become negative after about a year. Additional data confirmed equation (1) and theoretical developments (Legagneux et al., 2004) showed that equation (1) was in fact an approximation of equations derived from the theory of Ostwald ripening (Ostwald, 1901).

Natural snowpacks, however, are rarely isothermal. We have therefore conducted laboratory experiments where snow was subjected to controlled temperature gradients for several months. The snow samples used were the same as some of the samples used and

described by Legagneux et al. (2004) for their isothermal experiments, so that the evolution of snow SSA under isothermal and temperature gradient conditions can be compared. During the winter 2003/2004, we also monitored the SSA of several snow layers throughout the winter in Central Alaska, where strong temperature gradients develop in the snowpack (Sturm and Benson, 1997). Likewise, in order to compare isothermal and gradient conditions, we have monitored the SSA of some of those layers that evolved under near isothermal conditions.

Here, we use these new laboratory and field data obtained under temperature gradient and isothermal conditions, together with the isothermal data of Legagneux et al. (2004) to propose a parameterization of the rate of decrease of snow SSA as a function of snow temperature and of the temperature gradient in the snowpack. These results can be used in models of chemical exchanges between the snowpack and the atmosphere and also in physical models of snowpack evolution, where they can improve the predictions of surface-based processes and of properties sensitive to surface area, such as albedo.

Methods

Isothermal experiments

Nine snowfalls were sampled and were subjected to isothermal metamorphism in a cold room. Snow characteristics and experimental conditions were mentioned by Legagneux et al. (2003, 2004). Briefly, freshly fallen snow was sampled either in the stainless steel container used to run SSA measurements, or in air-tight boxes, that were kept in a cold room at the desired temperature (-4, -10 or -15 °C). The SSA of the snow was measured regularly, either by connecting the stainless steel container to the SSA apparatus, or by sampling a snow-filled box before running the SSA experiment.

Temperature gradient experiments

Two of the snowfalls used for isothermal experiments were also used for temperature gradient experiments. These snowfalls took place on 6 March and 2 April 2003 and were sampled during their fall near Chamrousse, in the Belledonne range of the French Alps. The first one consisted of moderately to heavily rimed plates and dendritic crystals, while the second one consisted of graupel. The snow temperature during sampling was just below 0 °C in both cases. Nine air-tight boxes 300 mm high and with a basal rectangular section 170 x 110 mm were first thermally equilibrated with snow and then filled with snow during the snowfalls. Boxes were placed in a thermally insulated trunk filled with snow to allow their rapid transportation to the laboratory. Each snowfall was also sampled into glass

vials that were immediately immersed into liquid nitrogen to measure the SSA of the freshly fallen snow.

The top and bottom faces of the sampling boxes were made of aluminum while the sides were made of wood. To generate a temperature gradient, the nine boxes, tightly packed together, were placed in a cold room maintained at -15 ± 0.1 °C, with their base on an aluminum bottom plate heated to -5 ± 0.2 °C (Figure 1). The sides of the boxes were thermally shielded by thick insulating foam. Two fans in the heated space below the heated aluminum plate ensured thermal homogeneity. The inner height of the boxes was 30 cm, so that the temperature gradient was 33 °C.m⁻¹. In one of the boxes, temperature sensors were kept during the whole experiment to monitor the temperature of the snow at each sampling level.

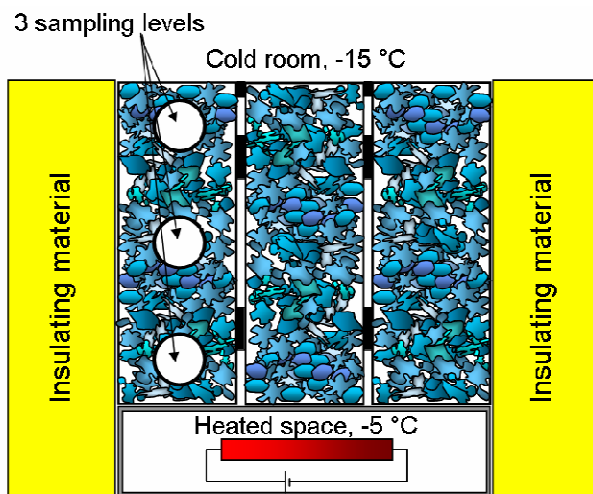


Figure 1. Cross-section of the experimental thermal gradient apparatus. Three of the nine snow-filled boxes are visible.

The boxes opened from one side and SSA and density measurements were performed regularly by coring at 3 levels one box at a time (Figure 1) using a metal corer 35 mm i.d. The samples were gently pushed into the cylindrical SSA measurement containers, also 35 mm i.d., and the container was then immersed in liquid nitrogen. The evolution of the SSA was followed during 102 and 77 days for the snowfalls of 6 March and 2 April 2003 respectively.

Field measurements

The seasonal Arctic snowpack was studied during winter 2003/2004 at the Large Animal Research Station (LARS) site, at the University of Alaska Fairbanks (64°52.9' N – 147°51.9' W). The natural snowpack investigation was coupled to that of a similar snowpack subjected to very low temperature gradient. This was realized by letting snow accumulate on

large tables (1.5 x 3 m) placed 1.5 m above the ground surface prior to the onset of winter. Air circulation under the tables prevented the establishment of any significant temperature gradient. At this latitude, the sun deposits negligible amounts of energy to the surface during most of winter and only in March did we observe transient temperature gradients near the surface. Probes recorded snow temperature every 7.5 cm inside the natural snowpack and at 3 different heights in the snowpack on one of the tables. Meteorological data (air temperature, wind speed and direction) were continuously monitored on site.

Four snowfalls were regularly sampled for SSA measurements during the whole winter (Table 1). Two of these snowfalls were also monitored in the snowpack subjected to low temperature gradient on the tables. The sampling procedure was similar to that described by Hanot and Dominé (1999) and Dominé et al. (2002). Briefly, snow pits with vertical faces were dug to observe the stratigraphy and locate the layers of interest. For each sample, density was measured and about 100 cm³ of snow was collected in a glass vial with a stainless steel spatula thermally equilibrated with the snow. The vial was immediately immersed in liquid nitrogen to stop metamorphism until its content was transferred to the SSA measurement container in a cold room at -17 °C. The duration of SSA monitoring under high temperature gradient conditions varied between 29 days for the snow layer of 22 January 2004 and 136 days for the snow layer fallen on 10 November 2003. On tables, the 10 November 2003 snowfall was monitored for 143 days and the 4 January 2004 snowfall for 88 days.

Table 1. Characteristics of the snowfalls studied in the natural snowpack at the LARS site, Central Alaska.

Date of snowfall	Initial snow density	Final snow density	Final snow density on tables*	Fresh snow crystal types
10 November 2003*	0.10	0.19	0.27	Mostly rimed dendritic crystals
21 November 2003	0.08	0.21	-	Lightly rimed dendritic crystals, plates and needles
04 January 2004*	0.01	0.20	0.16	Small rimed dendritic crystals
22 January 2004	-	0.18	-	Rimed dendritic crystals, capped columns and a few plates

* These snowfalls were also monitored in the snowpack subjected to a low temperature gradient on the tables. Snow initial characteristics remain the same as in the natural snowpack.

Snow specific surface area measurements

Snow SSA was determined by measuring the adsorption isotherm of methane on the snow at liquid nitrogen temperature (77 K) using a volumetric method. The mathematical B.E.T. treatment (Brunauer et al., 1938) was used to extract the SSA from the isotherm. Details of the method are found in Legagneux et al. (2002), who mention a measurement reproducibility of 6 % and an accuracy better than 12 %. Since that paper, the method was improved by taking into account the adsorption of methane on the stainless steel walls of the experiment container, as briefly alluded to in Legagneux et al. (2004) and detailed in Taillandier et al. (in preparation).

Results

Temperature gradient experiments

Boxes containing the snow sampled near Chamrousse and subjected to gradient metamorphism in a cold room were sampled at 3 levels, corresponding to temperatures roughly of -6, -10 and -14 °C, so that 6 time-evolutions of the SSA were obtained. During sampling, the morphological modifications of the snow crystals were also observed. Qualitatively, from fresh graupel, crystals started to grow and to develop facets after a few days, that is typical of a vigorous metamorphism. After 20 days, the initial shapes of the snow grains were no more recognizable and became more and more faceted and elongated, although crystals in the upper part of the boxes, where the temperature was colder, seemed to be evolving more slowly. Eventually depth-hoar crystals started to form after about 2 months and crystal size was increasing with increasing temperature towards the bottom of the boxes. As in Legagneux et al. (2003), a logarithmic ($SSA = -A_{\ln} \ln(t) + B_{\ln}$), an exponential ($SSA = B_{exp} e^{-A_{exp} t}$), a power ($SSA = B_{power} t^{-A_{power}}$) and a linear law ($SSA = -A_{lin} t + B_{lin}$) were tested to parameterize the rate of decay of the SSA. The average correlation coefficients were respectively 0.94, 0.72, 0.90 and 0.51, showing that the logarithmic fit worked best. This fit was further improved by adding the additional adjustable parameter Δt , as used by Legagneux et al. (2003) :

$$SSA(t) = B - A \ln(t + \Delta t) \quad (1)$$

Examples of SSA decay curves during these gradient experiments are shown in Figure 2 and parameters A , B and Δt are given in Table 2.

Table 2. Conditions of evolution of sampled snow, parameters obtained from equation (1): $SSA(t) = B - A \ln(t + \Delta t)$ and correlation coefficients R^2 .

Snow layer	Sampling place	$ \text{grad}(T)_m $ (°C.m ⁻¹)	Mean temperature T_m (°C)	SSA_0 (cm ² .g ⁻¹)	A (cm ² .g ⁻¹)	B (cm ² .g ⁻¹)	Δt (hours)	R^2	$\Delta t'_{g \text{ or } l}$ (hours)
16 January 02 *			-15	638	59	674	16.0	0.979	7.0
06 February 02 *			-15	1015	81	820	27.0	0.997	13.0
06 February 02 *			-4	752	72	709	22.0	0.971	0.5
21 February 02 *			-15	551	100	988	-0.25	0.996	1.2
21 February 02 *	Alps	0	-10	553	74	722	101.0	0.975	5.7
07 November 02			-15	846	85	877	-0.5	0.986	2.3
29 January 03			-15	961	109	1042	1.0	0.995	1.4
06 March 03			-15	637	74	722	1.0	0.997	7.1
02 April 03			-15	857	99	921	1.0	0.998	2.2
06 March 03			-6		85	696	0.0	0.939	1.0
Bottom layer			-10.5	637	92	756	2.0	0.976	3.9
Middle layer			-14		115	926	13.0	0.942	8.4
Top layer	Alps	33							
02 April 03									
Bottom layer			-7		106	849	-0.25	0.969	0.6
Middle layer			-10.5	857	109	863	0.0	0.983	1.5
Top layer			-14		120	958	1.0	0.994	3.2
10 November 03		36	-4.8	507	57	531	-10.5	0.982	1.3
21 November 03	Alaska	31	-6.9	746	74	644	-0.75	0.990	0.9
04 January 04		35	-15.5	885	135	1123	9.0	0.950	3.8
22 January 04		54	-15.3	527	89	761	-10.0	0.999	20.5
10 November 03	Alaska	8	-19.2	507	79	778	45.0	0.989	31.7
04 January 04		9	-18.4	885	125	1103	-72.0	0.995	3.0

* Parameters A, B and Δt derived from the isothermal experiments differ slightly from those presented by Legagneux et al. (2004) because of subsequent minor corrections (see Taillandier et al., in preparation).
The mean temperature gradient $\text{grad}(T)_m$ and mean temperature T_m are calculated by interpolating data from the two temperature probes inside the snowpack that are closest to the layer of interest. SSA_0 corresponds to the initial specific surface area of the snow when first sampled. Predicted parameter $\Delta t'$ was calculated from equations (4). Subscripts "g" and "l" pertain to temperature gradient and isothermal conditions respectively.

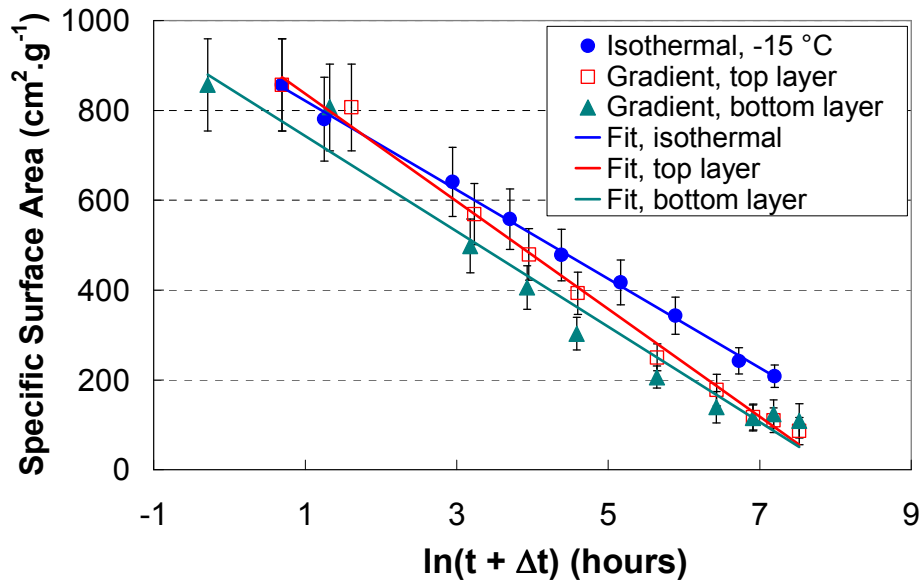


Figure 2. Time-evolution of the SSA of the snow layer sampled on 2 April 2003 in the Alps. Decays under gradient conditions at -7 (\blacktriangle) and -14 $^{\circ}\text{C}$ (\square) are shown, as well as the decay under isothermal conditions at -15 $^{\circ}\text{C}$ (\bullet).

Legagneux et al. (2003, 2004) observed a linear correlation between A and B for snow subjected to isothermal conditions at -15 $^{\circ}\text{C}$ and proposed a theoretical explanation for such a correlation. A and B from gradient experiments are plotted in Figure 3, showing that they are aligned, but on a line different from that of the isothermal conditions. We note that these 6 data points are almost perfectly aligned, even though the decays were obtained at 3 different temperatures.

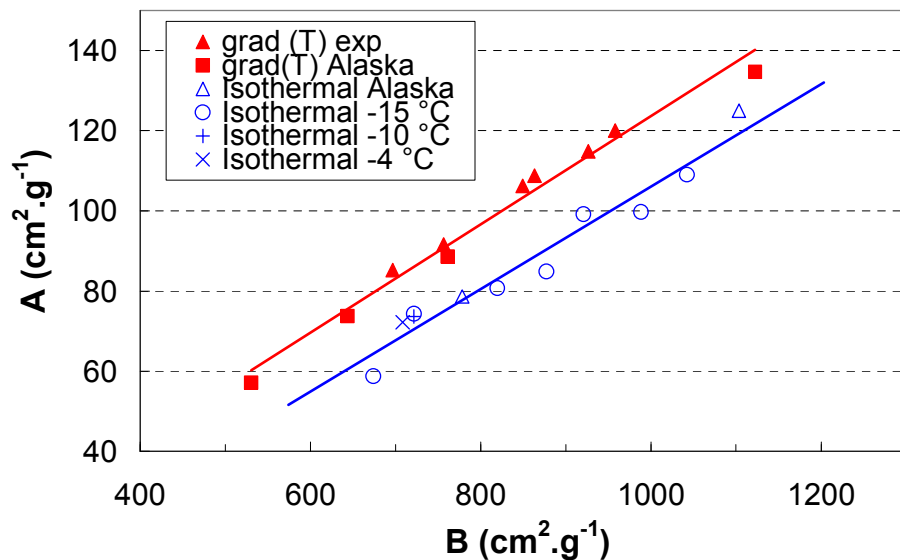


Figure 3. Parameters A versus B from equation (1). Results from temperature gradient experiments and from the natural snowpack in Alaska are represented by full triangles and squares respectively. Data from isothermal experiments at -15 $^{\circ}\text{C}$ (Legagneux et al., 2004) (\circ) are aligned with those at -10 $^{\circ}\text{C}$ ($+$) and -4 $^{\circ}\text{C}$ (\times) and with those of the quasi-isothermal snowpack of Alaska (\triangle).

Field measurements of the natural snowpack

Four snowfalls were studied in the natural snowpack of Central Alaska. For each snowfall sampled, the SSA was measured on at least five occasions. As previously, its decrease was best fitted using equation (1) and an example is given in Figure 4. A and B values from these fits are also plotted in Figure 3, showing that the 4 data points are well aligned. It can reasonably be suggested that the data points from the natural snowpack are located on a line that is parallel to that of the cold room gradient experiments and slightly downshifted. However, we believe that this slight shift is not significant and that it is more meaningful to draw a single line through all the data points obtained under gradient conditions. This shift is probably due to systematic errors. Our volumetric equipment was taken apart and rebuilt a few times during the course of this study. In particular, it was rebuilt after transport to Alaska. Minor modifications often take place during such an operation, such as valve and tubing replacements, and these produce minute modifications in the volumes used to measure the adsorption isotherm. SSA values are extremely sensitive to the values of the volumes (Legagneux et al., 2002). Although great care was taken in their measurement, very small errors in the volumes will produce systematic errors, that will be different every time the system is rebuilt. We thus suggest that the (A , B) data points of Figure 3 obtained from cold room experiments and field work in Alaska are actually on a single straight line and that the scatter is due to variations in systematic errors. The least square equation for this line is: $A = 0.135 B - 11.368$ ($R^2 = 0.982$).

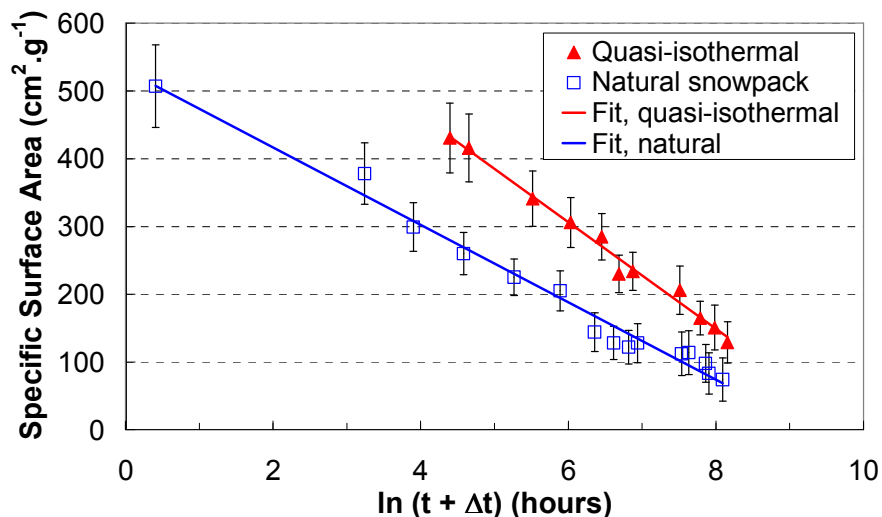


Figure 4. Time-evolution of the SSA of the snow layer fallen on 10 November 2003 near Fairbanks, Alaska. One decay plot corresponds to the natural snowpack (□), that evolved under high temperature gradients ($\text{grad}(T)_{\text{mean}} = 36 \text{ }^{\circ}\text{C.m}^{-1}$), while the other one is of the snow that fell on tables (▲) and thus evolved under quasi-isothermal conditions (see text).

Quasi-isothermal and isothermal experiments

Two of the snow layers that accumulated on the tables at our field site in Alaska were sampled during the winter. They also produced logarithmic decay plots and their A and B values are reported in Table 2. For comparison, we have also plotted in Figure 3 the A and B values obtained by Legagneux et al. (2004) from 7 isothermal SSA decay plots at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, and from another 2 plots at -10 and $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. As in the case of the gradient experiments, it can be seen that all the isothermal and quasi-isothermal (A , B) values are on a single line. A more careful look indicates that the points are actually on 2 distinct parallel lines, slightly shifted from each other. Again, this is due to slight changes in the volumes of the experimental system, that produced 2 different lines. (In fact, these data were obtained from 3 distinct states of the experimental system, but 2 of them resulted in the same systematic errors in Figure 3). The least square equation of this second line is: $A = 0.128 B - 21.838$ ($R^2 = 0.952$).

The main conclusion from these results is that all the SSA decay plots can be fitted using the logarithmic equation (1). The (A , B) values are linearly correlated. One correlation exists for all the decays obtained under temperature gradient conditions. All the (A , B) points are aligned, whatever the value of the temperature gradient and whatever the temperature of evolution. Another correlation is observed for the decays performed under isothermal or quasi-isothermal conditions. Again, all the (A , B) points are aligned, whatever the value of the temperature of evolution. The next section attempts to use these linear correlations to propose an empirical method to predict the rate of SSA decrease of snow that can be used in models.

Discussion

General objectives

At present, no snow model predicts the rate of SSA decrease of snow. As stated in the introduction, this limits our ability to accurately predict the snow-atmosphere exchange of chemicals (e.g. Lei and Wania, 2004; Daly and Wania, 2004). The metamorphism of dry snow is caused mainly by sublimation/condensation cycles whose rate include an SSA term (e.g. Sokratov, 2001). Thus both physical and chemical aspects of snow metamorphism would benefit from an explicit parameterization of snow SSA.

Legagneux et al. (2004) demonstrated that the isothermal metamorphism of dry snow followed the laws of Ostwald ripening and that equation (1) was an approximation of equations derived by the LSW theory of Ostwald ripening (Lifshitz and Slyozov, 1961;

Wagner, 1961). Legagneux et al. (2004) also proposed, from an analysis of LSW equations, an explanation of why A and B parameters of equation (1) were linearly correlated. It was also noticed that since the value of B was close to that of the SSA of the snow sampled just after its fall, the correlation shown in Figure 3 may be used to predict the rate of isothermal decrease of snow SSA: B could be taken as the initial SSA value, SSA_0 , and A would then be derived from the A - B correlation of Figure 3. The value of Δt in equation (1) could not *a priori* be determined, but its value did not have a major impact on the predictions of equation (1) so it was proposed to use the time between snowfall and snow sampling as Δt . In any case, the value of Δt was observed to have only a small impact on the fit and the main purpose of this parameter may just be to slightly improve the fit of the rate equation (1).

The problem with correlating SSA_0 and B , and hence also A , is that it assumes that the rate of SSA decrease is not affected by temperature. Legagneux and Dominé (2005) modeled the rate of decay of snow SSA under isothermal conditions, approximating snow crystals as a set of spheres of a given distribution of radii and found that the decay was faster at higher temperatures. This is no surprise, as the saturating vapor pressure of water over ice increases with temperature, sublimation and condensation rates of ice hence do the same. Regarding the actual prediction of the decay of snow SSA, Legagneux and Dominé (2005) concluded that unfortunately, the distribution of normalized sphere radii could not reach steady state within the lifetime of seasonal snowpacks and this prevented the use of the LSW theory of Ostwald ripening to predict the decay rate of snow SSA under isothermal conditions.

Here we observe that under temperature gradient conditions, snow SSA appears to follow laws that are in all respect similar to those in the isothermal case. This is remarkable and puzzling. Unfortunately, we are not aware of any theory that predicts the fate of divided solids under temperature gradient conditions and developing such a theory is well beyond the scope of this paper. We will thus limit our objective to making use of the relationships between A and B by proposing an empirical parameterization of the decay rate of snow SSA under gradient and isothermal conditions, based on our data.

Parameterization for temperature gradient conditions

Our purpose is to predict A , B and Δt values, as defined in equation (1), knowing SSA_0 , the initial snow SSA as measured just after its fall, and T_m , the mean temperature of evolution of the snow layer during the period of interest. Let A_g , B_g and Δt_g be the values of the rate parameters of equation (1) that we want to predict empirically for gradient conditions. We

want A_g' and B_g' to be as close as possible to A and B determined from the experiments. Ideally, $\Delta t_g'$ would be close to Δt , but this is not crucial, as again the use of Δt may just be to optimize the fit. A careful consideration of the data of Figure 3 and Table 2 indicates that A and B values are higher for higher values of SSA_0 and for lower mean temperatures of evolution of the snow, T_m . Hence we propose to determine A_g' and B_g' using equations (2) and (3):

$$A_g' = a_g SSA_0 - b_g (T_m + c_g) \quad (2)$$

$$B_g' = x_g SSA_0 - y_g (T_m + z_g) \quad (3)$$

An extra constrain on the predicted rate parameters is that for $t = 0$, i.e. at the time of snow sampling, we must have $SSA = SSA_0$, i.e. the SSA at the time of sampling: $SSA_0 = B_g' - A_g' \ln(\Delta t_g')$. Since A_g' and B_g' depend on temperature T_m and SSA_0 obviously is a constant, we must have:

$$\Delta t_g' = \exp \left[\frac{B_g' - SSA_0}{A_g'} \right] \quad (4)$$

We adjusted a_g , b_g , c_g , x_g , y_g , z_g in order to minimize the difference between A and A_g' and between B and B_g' . This was done by plotting A as a function of A_g' and adjusting a_g , b_g and c_g to maximize the correlation coefficient, while having a slope of 1 and an intercept of 0. The same was done for B and B_g' and x_g , y_g and z_g . We obtained:

$$A_g' = 0.09609 SSA_0 - 3.4392 (T_m + 1.9011) \quad (5)$$

$$B_g' = 0.6593 SSA_0 - 27.2046 (T_m - 2.0320) \quad (6)$$

$$\Delta t_g' = \exp \left[\frac{-0.3407 SSA_0 - 27.2046 (T_m - 2.0320)}{0.09609 SSA_0 - 3.4392 (T_m + 1.9011)} \right] \quad (7)$$

with A_g' , B_g' and SSA_0 in $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, T_m in $^{\circ}\text{C}$, and $\Delta t_g'$ in hours. The comparisons between A and A_g' and between B and B_g' are shown in Figure 5. The comparison between Δt and $\Delta t_g'$ can be seen in Table 2. From expressions (5) and (6), the evolution of snow SSA under gradient conditions is, with t in hours:

$$SSA_g(t) = [0.6593 SSA_0 - 27.2046(T_m - 2.0320)] - [0.09609 SSA_0 - 3.4392 (T_m + 1.9011)] \ln \left\{ t + \exp \left[\frac{-0.3407 SSA_0 - 27.2046 (T_m - 2.0320)}{0.09609 SSA_0 - 3.4392 (T_m + 1.9011)} \right] \right\} \quad (8)$$

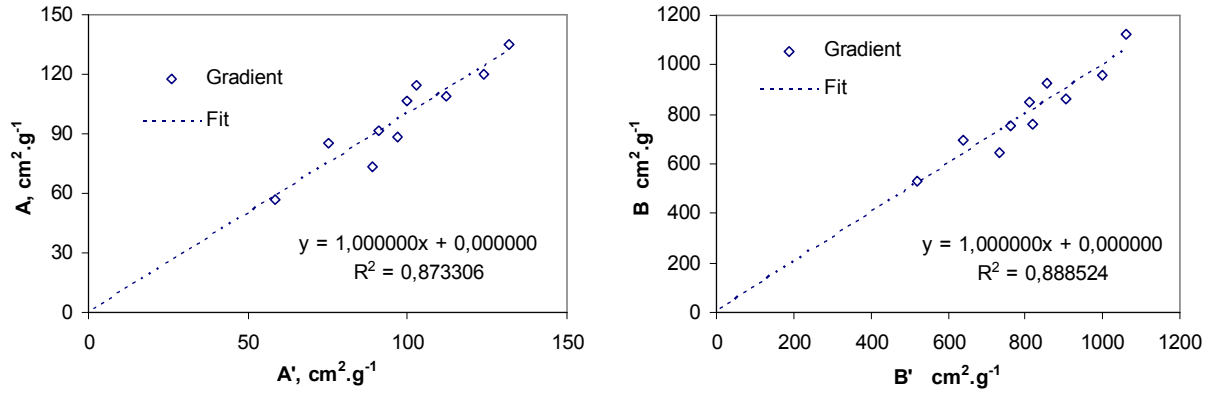


Figure 5. Determination of rate parameters for SSA decay under temperature gradient conditions. Left: least square fit showing the good agreement between A_i , determined experimentally from equation (1), and A'_g , determined by fitting equation (2). Right: same for B and B'_g , determined from equations (1) and (3) respectively.

Parameterization for isothermal conditions

A similar procedure was applied to the data set regrouping isothermal and quasi-isothermal conditions. We determined the values of A'_i and B'_i (Figure 6), the predicted values of the rate parameters under isothermal conditions, from equations similar to (2) and (3). The results are:

$$A'_i = 0.076 \text{ SSA}_0 - 1.7585 (T_m - 2.9587) \quad (9)$$

$$B'_i = 0.629 \text{ SSA}_0 - 15.0026 (T_m - 11.1958) \quad (10)$$

$$\Delta t'_i = \exp \left[\frac{-0.371 \text{ SSA}_0 - 15.0026 (T_m - 11.1958)}{0.076 \text{ SSA}_0 - 1.7585 (T_m - 2.9587)} \right] \quad (11)$$

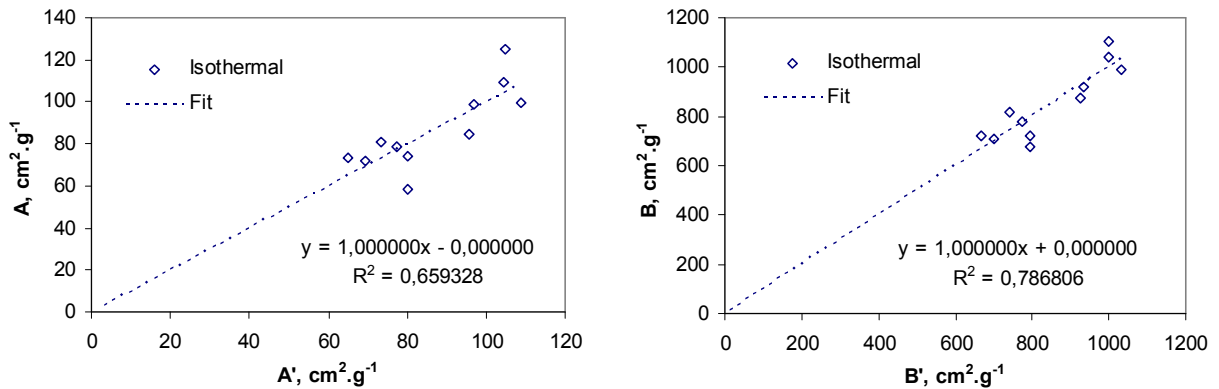


Figure 6. Same as Figure 5, for SSA decay under isothermal conditions.

The rate expression for the evolution of SSA under isothermal conditions is then:

$$SSA_i(t) = [0.629 SSA_0 - 15.0026 (T_m - 11.1958)] - [0.076 SSA_0 - 1.7585 (T_m - 2.9587)] \ln \left\{ t + \exp \left[\frac{-0.371 SSA_0 - 15.0026 (T_m - 11.1958)}{0.076 SSA_0 - 1.7585 (T_m - 2.9587)} \right] \right\} \quad (12)$$

Validity of the rate equations

The limitation of empirical relationships is that, as a general rule, they are valid only in the range of variables within which the experimental data were obtained. An obvious limitation stemming from the form of equation (1) is the time range. Equations (1), (8) and (12) are obviously not valid at long times, as SSA values are positive. Legagneux et al. (2004) clearly show (their Figure 4) that in the isothermal case, equation (1) is a satisfactory approximation of the more accurate Ostwald ripening equation in the time range 0.5 to about 150 days. At short evolution times, equation (1) is valid only when $(t + \Delta t) > 1$, as $SSA_0 > SSA(t)$. The validity at long evolution times, estimated from our data, appears to be about 150 days in the isothermal case. This is adequate for most applications to seasonal snowpacks. In the gradient case, since SSA seems to tend asymptotically to about $80 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$, its validity is about 80 days. Beyond that duration, taking a constant value of about $80 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ appears adequate.

Variables likely to affect the rate of snow metamorphism and hence SSA decay include not only temperature and temperature gradient, but also other variables that affect the rate of water vapor transfer in the snowpack such as snow permeability and snowpack ventilation by processes such as convection (Sturm and Johnson, 1991) and windpumping (Albert and Shultz, 2002; Colbeck, 1989).

Figure 3 suggests that there are 2 regimes of SSA decay rate: one under (quasi-)isothermal conditions and one under temperature gradient conditions. These probably correspond to two different physical processes, that are certainly curvature-driven metamorphism in the isothermal case (Colbeck, 1980; Flin et al., 2003; Dominé et al., 2003; Legagneux et al., 2004) and temperature gradient-driven metamorphism in the other case (Marbouty, 1980, Colbeck, 1983, Dominé et al., 2003). Table 2 suggests that there may be an abrupt transition between both processes, as the mean temperature gradient for the quasi-isothermal evolutions in Alaska were 8 to $9 \text{ }^\circ\text{C}.\text{m}^{-1}$. Marbouty (1980) suggested that $20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{m}^{-1}$ was the threshold gradient for depth-hoar formation, so that the boundary between isothermal and quasi-isothermal on the one hand and temperature gradient on the other hand may lie somewhere between 10 and $20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{m}^{-1}$.

In the (quasi-)isothermal case, the range of T_m studied is $[-4, -19.2]$ °C. This is fairly narrow and one may wonder whether equation (12) would apply beyond that range. Arguments supporting that it may include (i) the snow layers studied in Alaska were subjected to temperatures down to -43 °C and up to 0 °C; and (ii) Legagneux et al. (2004) give theoretical support for the (A, B) correlation that is *a priori* valid at all temperatures. Of course, these considerations do not constitute a proof and additional experiments or field studies at low temperatures are desirable. However, we feel that extrapolating equation (12) below -19.2 °C is reasonable. Regarding the effect of variables such as snow permeability, since isothermal (i.e. curvature-driven) metamorphism involves mostly short-range transport of water vapor, we suggest that permeability should not significantly affect the rate of SSA decrease. In summary, and while obviously processes such as windpumping of dry air would affect sublimation/condensation cycles and hence SSA decrease, we feel fairly confident that equation (12) should apply under a wide range of environmental conditions, as long as the temperature gradient in the snowpack remains under a threshold that needs to be determined accurately. In any case, our experimental data suggest that the threshold is certainly greater than 10 °C.m⁻¹.

The situation is more complex in the temperature gradient case. An extra variable is then the magnitude of the temperature gradient. Water vapor fluxes depend on this magnitude and intuitively, one would expect the rate of SSA decay to depend on this variable. Table 2 reveals that the mean range studied is limited to $[31, 54]$ °C.m⁻¹. However, within this range, we detect no effect of the magnitude of the temperature gradient on SSA decay rate. Moreover, the above range is actually for mean values and gradient values as high as 198 °C.m⁻¹ were encountered at the beginning of the season of the Alaska field study. This leads us to suggest that the magnitude of the temperature gradient, as long as it is above a threshold, may not have a significant effect on SSA decay rate. This may seem counterintuitive, but one should not mix up metamorphic rate and SSA decay rate. It is possible that under a higher temperature gradient, the apparent crystal morphology would change faster, leading the observer to conclude that physical modifications are faster. But this may actually have no effect on SSA decay rate, as SSA does not depend only on apparent crystal morphology, but rather on macro- and microscopic details of their shape such as for example the thickness of the walls of hollow depth-hoar crystals (Domine et al., 2001), a variable that is not usually considered in studies of snow metamorphism.

The permeability of snow, by modifying water vapor transfer rates, may also modify SSA decay rates. Snow permeability was measured in Alaska (Domine et al., in preparation). Values between 100 and $650 \cdot 10^{-10}$ m² were found, but no correlation between permeability

and SSA decay rate was observed. Moreover, permeability increased several fold during the evolution of a given snowfall and this has no detectable effect on SSA decay plots. Possibly this is for reasons similar to those invoked to explain why the magnitude of the temperature gradient plays no obvious role: the microstructure of snow crystals is what actually determines SSA, rather than parameters such as crystal size or crystal growth rates.

We will stop short of recommending that equation (8) can be used in most cases where the temperature gradient is above a given threshold, however. Indeed, all our temperature gradient studies were performed in low density snow ($< 0.25 \text{ g.cm}^{-3}$) that led to depth-hoar formation or at least to the formation of faceted crystals. These conditions are typical of the Alpine and taiga types of snowpack, described in the classification of Sturm et al. (1995). We have no data on high density snow, such as windpacks, where the evolution of crystal morphology is very different from the cases studied here. We thus feel reasonably confident that equation (8) will apply to most low density snows ($< 0.25 \text{ g.cm}^{-3}$), but stress that further laboratory and field studies are needed before it can be applied with confidence to denser snow. Fortunately, dense snows are fairly good heat conductors (Sturm et al., 1997) so that the temperature gradient within dense snow layers such as windpacks will often be low and equation (12) may then be applicable.

Temperature dependence of SSA decay rates

The temperature derivative of equations (8) and (12) has a complex form that does not lend itself to simple discussions. It is easier to show Figure 7, that plots the SSA decrease of snow with $\text{SSA}_0 = 1000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$. As expected, the rate of SSA decrease is greater when temperature increases. Figure 7 shows that the rate of decrease is more sensitive to temperature when a gradient is present.

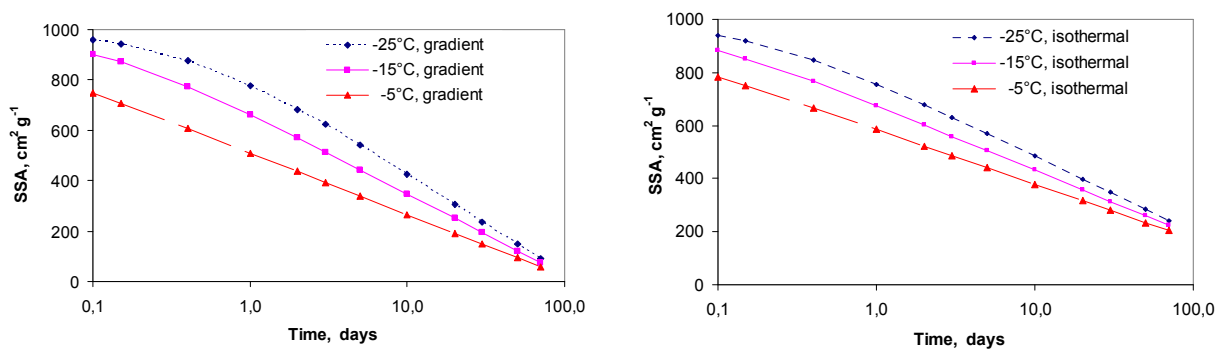


Figure 7. Effect of temperature on the rate of SSA decrease, for snow having an initial SSA of $1000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$. Time plots at -25, -15 and -5 °C are shown. Left: under temperature gradient conditions; right: under isothermal conditions. On these graphs, because of the logarithmic scale and because SSA is plotted against t instead of $(t + \Delta t)$, the curves do not start at $\text{SSA}_0 = 1000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ and a shift appears between the origins of each one of them.

Cabanes et al. (2003), using a smaller set of data than that available here, proposed a rate equation with an exponential form, that also had a temperature-dependent rate coefficient. Because of their exponential form, their decrease is slower at short durations and higher at long durations. However, their curves and ours intersect after a given duration: that for the isothermal case is about 6 days at -5 °C and 9 days at -25 °C. For the gradient case, the durations are 10 and 15 days respectively. It is clear that given our larger data set, our equations are more accurate than that of Cabanes et al. (2003), but those authors captured the correct order of magnitude.

Climate change and snow SSA

A legitimate question is how climate change will affect snow SSA. As detailed in the introduction, this is important to predict how air-snow exchange of chemical species will be modified in a warmer world. But it will also affect physical variables such as albedo, that determines the energy budget of the surface. Climate change-induced modifications in snow SSA may then result in climate feedbacks that deserve discussion.

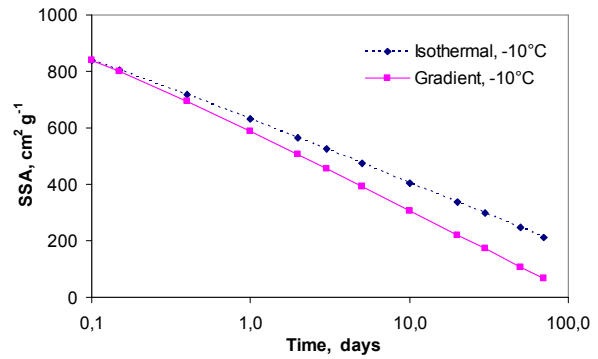
Figure 7 clearly shows that in a warmer world, snow SSA can be expected to be lower. Hence, snow albedo, which decreases with increasing grain size (Warren, 1982) and with decreasing SSA (Domine et al., submitted), will decrease in a warmer world. All other variables remaining equal, this will produce a positive feedback on global warming.

However, climate change cannot be summed up as just warming. Other scenarios can be speculated on:

- 1- An increase in precipitation, without significant local warming.
- 2- An increase in precipitation concomitant with warming.

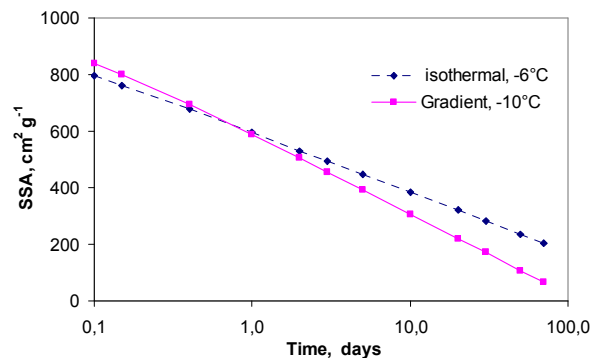
In case 1, the increased precipitation will reduce the temperature gradient in the snowpack and in some cases, may take it below the isothermal/gradient threshold, so that equation (12) rather than (8) will apply. Figure 8 shows that in this case, the rate of decrease of snow SSA will be slower and the reduction in temperature gradient due to increased precipitation, through its effect on albedo, will enhance surface cooling. Figure 8 shows results at -10 °C, but the conclusion is the same whatever the temperature.

Figure 8. Effect of a modification in metamorphic regime, from gradient to isothermal, on the rate of decrease of snow SSA (with an initial snow SSA of $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). This modification can be caused by an increase in precipitation induced by a change in climate and results in a slower decrease of snow SSA.



In case 2, we again make the hypothesis that the increase in precipitation produces a change in metamorphic regime, from the gradient to the isothermal regime. The rate of SSA decrease is then subjected to two opposite effects: the warmer temperature that will increase it and the change in regime that will decrease it. Figure 9 shows the net result, if the temperature warms from -10 to -6 °C. After less than a day, the snow SSA is greater after climate change than before, so that if the lifetime of the snow layer is greater than about 2 days, a negative feedback related to snow albedo is produced. For a warming of 4 °C, similar results are obtained at all temperatures: we observe that after an initial period where snow SSA is lower under the warmer conditions, the curves cross and snow SSA is then higher in the isothermal and warmer snowpack. The cross-over time is less than 0.1 day if the temperature is -4 °C before warming, 3.5 days if it is -20 °C and 9 days if it is -35 °C. We then speculate that in many areas where warming will be accompanied by a change in metamorphic regime, the change in the rate of snow SSA decrease will produce a negative feedback on warming.

Figure 9. Effect of a modification in metamorphic regime combined with a warming of 4 °C on the rate of decrease of snow SSA (with an initial snow SSA of $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). After less than one day, snow SSA will be higher in a warmer climate.



Final remarks

The main results from this work are that both under (quasi-)isothermal and temperature gradient conditions, the time-evolution of snow SSA obeys equation (1). Adjustable parameters A and B have the interesting property of being linearly correlated and 2 distinct correlations are found for the (quasi-)isothermal and temperature gradient conditions. We suggest that this is due to 2 different processes being the driving forces under each

condition, with a likely threshold between both regimes that is probably found for a temperature gradient around 10 to 20 °C.m⁻¹. We propose and verify empirically that A , B and Δt values can be accurately predicted using the SSA value of the snow right after its fall, SSA_0 , and the mean temperature of evolution of the snow layer T_m . We thus obtain rate equations (8) and (12) that predict the evolution of snow SSA as a function of time and mean temperature, for the temperature gradient and (quasi-)isothermal conditions. These equations predict that SSA decay rates increase with increasing temperature and this increase is greater under gradient conditions. We discuss the conditions of applicability of equations (8) and (12) and conclude that equation (12), for (quasi-)isothermal conditions, should have a wide range of applicability. Under gradient conditions, further data should be obtained to test the applicability of equation (8) to snows of density $> 0.25 \text{ g.cm}^{-3}$. We thus hope that equations (8) and (12) can be soon applied to model atmosphere-snow chemical exchanges and snow physical processes.

One significant problem that this work does not solve is the SSA of just fallen snow, SSA_0 , which is necessary to determine the coefficients of equations (8) and (12). SSA_0 is determined by snow microstructure. We speculate that it could be predicted from physical and chemical variables within and below the cloud, including the concentration of ice nuclei, the supersaturation and temperature within the cloud, the cloud cooling rate, the temperature and humidity profiles between the cloud and the ground. However, at present, we have no understanding of the effect of these variables on SSA_0 and significant work must be devoted to the correlation of SSA_0 data with the meteorological variables that generated the snowfall. Modeling of crystal growth as a function of environmental variables may usefully complement such data analyses. In the mean time, we recommend using mean values from the compilations of Legagneux et al. (2002) and Taillandier et al. (in preparation). Briefly, for dendritic crystals, unrimed to heavily rimed, the recommended value is $839 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$; for small columns and bullet combinations, the value is $809 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$; for small plates, needles and columns, the value is $658 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ and for snow falling when the ground air temperature is $> 0 \text{ °C}$, the value is $503 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$.

Acknowledgements

The experimental work was performed in France and was funded by CNRS through Programme National de Chimie Atmosphérique (PNCA). The field work done in Alaska was partially supported by Chapman Chair funds, kindly supplied by Norbert Untersteiner. AST and FD thank the Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, for hosting them during the field work, while they were supported by CNRS and the French Ministry of

Research. Additional funds were supplied by the International Arctic Research Center to partially support AST. We all extend our warmest thanks to Bill Hauer and his staff for proposing the LARS site for this study and for making whatever was possible to facilitate our field work. Hajo Eicken is gratefully thanked for the use of the cold rooms at the Geophysical Institute.

References

- Akitaya, E. (1974). Studies on depth hoar. *Contributions from the Institute of Low Temperature Science*, 26 (Series A), 1-67.
- Albert, M.R., Shultz, E.F. (2002). Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 36, 2789-2797.
- Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, 309-319.
- Cabanes, A., Legagneux, L., Dominé, F. (2002). Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the ALERT2000 campaign. *Atmospheric Environment*, vol. 36, 2767-2777.
- Cabanes, A., Legagneux, L., Dominé, F. (2003). Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, No. 4.
- Colbeck, S.C. (1980). Thermodynamics of snow metamorphism due to variations in curvature. *J. of Glaciol.*, 26, 94, 291-301.
- Colbeck, S.C. (1983). Theory of metamorphism of dry snow. *J. Geophys. Res.*, 88, 5475-5482.
- Colbeck, S.C. (1989). Air movement in snow due to windpumping. *Journal of Glaciology*, 35 (120), 209-213.
- Daly, G.L., Wania, F. (2004). Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, 4176-4186.
- Dominé, F., Cabanes, A., Taillandier, A.-S., Legagneux, L. (2001). Specific surface area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K, and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 771-780.
- Dominé, F., Shepson, P.B. (2002). Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297.
- Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L. (2002). Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during ALERT 2000 campaign. *Atmos. Environ.*, 36, 2753-2765.
- Dominé, F., Lauzier, T., Cabanes, A., Legagneux, L., Kuhs, W.F., Techmer, K., Heinrichs, T. (2003). Snow metamorphism as revealed by scanning electron microscopy. *Microsc. Res. Tech.*, 62, 33-48.
- Dominé, F., Salvatori, R., Legagneux, L., Salzano, R., Fily, M., Casacchia, R. (submitted). Correlation between the specific surface area and the short wave infrared (SWIR) reflectance of snow: preliminary investigation. *Cold Regions Science and Technology*.
- Dominé et al. (in preparation).
- Flin, F., Brzoska, J.-B., Lesaffre, B., Coleou, C., Pieritz, R.A. (2003). Full three-dimensional modelling of curvature-dependent snow metamorphism: first results and comparison with experimental tomographic data. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, 1-6.
- Hanot, L., Dominé, F. (1999). Evolution of the surface area of a snow layer. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4250-4255.
- Jordan, R.E., Hardy, J.P., Perron, F.E. Jr, Fisk, D.J. (1999). Air permeability and capillary rise as measures of the pore structure of snow: an experimental and theoretical study. *Hydrological Processes*, 13, 1733-1753.
- Legagneux, L., Cabanes, A., Dominé, F. (2002). Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K. *Journal of Geophysical Research*, 107, No. D17.
- Legagneux, L., Lauzier, T., Dominé, F., Kuhs, W.F., Heinrichs, T., Techmer, K. (2003). Rate of decay of specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Can. J. Phys.*, 81, 459-468.
- Legagneux, L., Taillandier, A.-S., Dominé, F. (2004). Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. *Journal of Applied Physics*, vol. 95, No. 11.

- Legagneux, L., Dominé, F. (2005). A mean field model of the decrease of the specific surface area of dry snow during isothermal metamorphism. *Journal of Geophysical Research*, vol. 110, F04011, doi:10.1029/2004JF000181.
- Lei, Y.D., Wania, F. (2004). Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmospheric Environment*, vol. 38, 3557-3571.
- Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35-50.
- Marbouty, D. (1980). An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *Journal of Glaciology*, 26, No. 94.
- Ostwald, W. (1901). *Analytische Chemie*. Engelmann, Leipzig, 3rd ed.
- Sokratov, S.A. (2001). Parameters influencing the recrystallization rate of snow. *Cold Regions Science and Technology*, 33, 263-274.
- Sturm, M., Johnson, J.B. (1991). Natural convection in the subarctic snow cover. *Journal of Geophysical Research*, 96, 11657-11671.
- Sturm, M., Holmgren, J., Liston, G.E. (1995). A seasonal snow cover classification system for local to global applications. *American Meteorological Society*, 8 (5), 1261-1283.
- Sturm, M., Benson, C.S. (1997). Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. Glaciol.*, 43, 42-59.
- Sturm, M., Holmgren, J., König, M., Morris, K. (1997). The thermal conductivity of seasonal snow. *J. Glaciol.*, 43, 26-41.
- Taillandier, A.-S., Dominé, F., Legagneux, L. (in preparation). A parameterization of the specific surface area of snow in models of snowpack evolution, based on 340 measurements.
- Wagner, C. (1961). Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen. *Z. Elektrochemie*, 65, 581-591.
- Warren, S.G. (1982). Optical properties of snow. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20, 67-89.

4.2. PARAMETRISATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE POUR LES MODELES DE MANTEAU NEIGEUX

Dans l'article précédent, faute de ne pouvoir modéliser théoriquement la vitesse de décroissance de la surface spécifique de la neige, nous avons proposé deux paramétrisations permettant d'en prédire la valeur en fonction du temps. Ces relations empiriques seront très utiles pour les modélisateurs car elles sont d'usage simple et reproduisent bien les résultats expérimentaux.

Les nombreuses données de surface spécifique que nous avons acquises au cours de ce travail ont été regroupées avec les mesures issues des études précédentes. Il en ressort 340 valeurs sur lesquelles nous nous appuyons pour parfaire la compilation engagée par LEGAGNEUX ET AL. (2002).

4.2.1. 176 MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE. CLASSIFICATION, PARAMETRISATION

Dans leur compilation, que nous avons rapidement évoquée au Chapitre 1 (cf. § 1.4.4.3 : « Etat de l'art »), LEGAGNEUX ET AL. (2002) ont réuni tous leurs résultats obtenus de

manteaux neigeux saisonniers des Alpes et de l'Arctique (du Svalbard et du Grand Nord canadien). Sur la base de ces 176 mesures de surface spécifique, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour le givre de profondeur ($100 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ; les valeurs les plus élevées pour des neiges dendritiques givrées fraîches ($1\,580 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). L'ensemble de leurs données leur a permis d'établir un système reposant sur 14 classes de neige différentes en fonction de leur âge et de la forme des cristaux. Cette classification permet, à partir de simples observations visuelles *in situ*, d'estimer la surface spécifique d'un échantillon de neige avec au plus 40 % d'incertitude. Au sein de 13 des 14 catégories de neige, une corrélation entre la densité et la surface spécifique est proposée et permet d'affiner l'estimation visuelle, avec une précision variable suivant le type de neige.

Certaines de leurs corrélations sont néanmoins peu précises et peu représentatives par manque de mesures dans une classe de neige donnée. Elles restent alors trop faibles pour permettre la déduction de la surface spécifique à partir d'une simple mesure de densité. L'Article 4 a donc été rédigé dans le but d'améliorer ces prédictions, toujours sur la base de l'observation de la morphologie des grains de neige et de la mesure de la densité.

4.2.2. RESUME DE L'ARTICLE 4

La surface spécifique de la neige est une variable physique indispensable dans les modèles d'échanges air/neige de composés chimiques. Elle est de plus reliée à de nombreuses propriétés physiques du manteau neigeux, telles qu'albédo et perméabilité. Elle n'est pourtant pas encore décrite dans les modèles d'évolution du manteau neigeux car sa mesure n'est pas aisée à réaliser. Or ces modèles permettent souvent de prédire la forme des grains et la densité de la neige. L'objectif de cet article est donc d'offrir une paramétrisation de la surface spécifique de la neige basée sur ces paramètres.

Les valeurs de surface spécifique de 340 échantillons de neige de manteaux neigeux de type « alpin », « maritime », « taïga » et « toundra » sont présentées. Ces données sont regroupées en trois grandes catégories : neiges fraîches (F), récentes (R) et âgées (A), comportant elles-mêmes des sous-classes qui se reportent à la forme des grains. Dans l'ensemble, il existe une corrélation inverse nette entre la surface spécifique (SS) et la densité (d). Des équations empiriques de la forme $SS = A \ln(d) + B$ sont proposées pour les types F et R. Dans le cas des neiges âgées, des corrélations distinctes sont fournies pour les sous-classes A1 (grains arrondis), A2 (cristaux facettés), A3 (givre de profondeur) et A4 (neiges ayant regelé après une légère fusion).

Dans les sous-catégories A1, A2 et A3, une classification complémentaire peut être réalisée si le type de manteau neigeux est considéré. Par exemple, le givre de profondeur des neiges de type « taïga » est caractérisé par des surfaces spécifiques et des densités plus faibles,

donc par une corrélation entre ces deux variables différente de celle du givre de profondeur issu des manteaux neigeux de type « alpin » et « tundra ». Pour les sous-groupes A1, A2 et A3, les tendances distinctes observées peuvent être expliquées par des intensités différentes de l'action du vent. Celui-ci est en effet négligeable pour les manteaux de type « taïga », il affecte modérément les neiges alpines, alors qu'il présente un impact marqué sur les manteaux neigeux de type « tundra ».

Nous proposons finalement trois paramétrisations de la surface spécifique avec un degré de sophistication croissant : en la corrélant tout d'abord au type de neige seul, puis au type de neige et à la densité, enfin au type de neige, à sa densité et au type de manteau neigeux. Ces paramétrisations peuvent être introduites extrêmement simplement dans les modèles de manteau neigeux qui prédisent le type de grain de neige et la densité, tels que « CROCUS ».

4.2.3. ARTICLE 4 :

A PARAMETERIZATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREA OF SNOW IN MODELS OF SNOWPACK EVOLUTION, BASED ON 340 MEASUREMENTS

A.-S. TAILLANDIER¹, F. DOMINE^{1*}, AND W.R. SIMPSON^{2,3}

¹ CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex, France

² Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, 903 Koyukuk Drive, P.O. Box 757320, Fairbanks, Alaska 99775-7320, USA

³ Department of Chemistry, University of Alaska Fairbanks, USA

* corresponding author: florent@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Abstract

The specific surface area (SSA) of snow is a physical variable that is needed to model air-snow exchange of chemical species and that is related to many snow physical properties, such as albedo and permeability. Yet, it is not described in models of snowpack evolution, in part because it is difficult to measure. Snowpack models often predict snow grain shape and density and the goal of this paper is to propose parameterizations of snow SSA, based on these parameters. SSA values of 340 snow samples from snowpacks of the Alpine, maritime, tundra and taiga types are presented. Samples are regrouped into 3 main types: fresh (F), recent (R) and aged (A) snows, with several subtypes that refer to grain shapes. Overall, there is a clear inverse correlation between SSA and density (d). Empirical equations of the form $SSA = A \ln(d) + B$ are proposed for the F and R types. For aged snows, separate correlations are proposed for subtypes A1 (rounded grains), A2 (faceted crystals), A3 (depth-hoar) and A4 (lightly melted snow). Within subtypes A1, A2 and A3, more elaborate classifications can be performed if the snowpack type is considered. For example, depth-hoar from taiga snow has lower SSAs and densities, and a different SSA- d correlation, than depth-hoar from tundra or Alpine snowpacks. For the A1, A2 and A3 types, different trends can be related to different intensities of wind action: the wind has a negligible impact on the taiga snowpack and a very marked impact on the tundra snowpack, while an intermediate impact is observed on the Alpine snowpack. We finally propose three parameterizations of snow SSA with increasing sophistication: by correlating SSA with snow type, then to snow type and density, and finally to snow type, density and snowpack type.

Introduction

The specific surface area (SSA) of snow is its surface area available to gases per unit mass (Legagneux et al., 2002). It is a physical variable that is crucial to understand both the chemistry (Domine and Shepson, 2002) and the physics (Legagneux et al., 2002) of the snowpack. Among many examples of its usefulness, many semi-volatile chemical species such as persistent organic pollutants (POPs) are thought to adsorb onto snow surfaces (Daly and Wania, 2004 ; Herbert et al., 2005). Quantifying their amounts in snow and their exchanges with the atmosphere requires the knowledge of snow SSA and its variations. The albedo of snow has been shown to be related to grain size (Warren, 1982), but the definition of snow grain size is not simple (e.g. Aoki et al., 2000). A potentially better description of grain size is its specific surface area, as already suggested by Warren (1982). Domine et al. (submitted) have recently shown that snow albedo in the IR could indeed be well correlated with snow SSA. Air flow through snow, and hence the efficiency of air-snow exchanges (Albert et al., 2002), is determined in part by the air permeability of snow that depends on air friction on the surface of snow crystals (Jordan et al., 1999). Most models describing the air permeability of snow use grain size to predict its value, but it is likely that SSA would be a more appropriate variable.

Snow SSA is a variable that has seen little use so far in many snow physics and chemistry models because its measurement is very delicate and time consuming, the only reliable method established at present being methane adsorption at 77 K (Domine et al., 2001, Legagneux et al., 2002). It is also for the moment difficult to predict the evolution of snow SSA during metamorphism. Models have been proposed under isothermal conditions, based on the concept of Ostwald ripening, but difficulties have been encountered because the normalized distribution of grain size is not at steady state in the seasonal snowpack and the equations of Ostwald ripening thus cannot be used simply (Legagneux et al., 2004; Legagneux and Domine, 2005). Empirical equations have been proposed (Cabanès et al., 2002 and 2003) but the relationship between these empirical rates and environmental variables such as temperature, temperature gradient and wind speed is not well understood, which limits their application. In particular, modeling the air-snow exchange of POPs adsorbed onto snow surfaces during the metamorphism of a snow layer has to resort to oversimplified approximations, such as a decrease in SSA that is linear in time (Daly and Wania, 2004).

Another approach, which we wish to propose here to facilitate the use of snow SSA in models, is to relate it to its metamorphic state and to snow density, as both these variables

are described in snow models. In the past, we have presented a compilation of 176 SSA values, proposed a classification of snow types adapted to the determination of SSA and given density-SSA correlation for each snow type, which allowed the estimation of snow SSA within 25 to 40 % at the 1σ confidence level. Since then, we have doubled the number of measurements, significantly improving the statistical value of many correlations. Our previous compilation was based on studies of snow in the Alps and the Arctic, thus dealing with snowpacks of the Alpine, maritime and tundra types according to the classification of Sturm et al. (1995). We have now performed many measurements in Central Alaska, which allowed us to characterize the SSA of the taiga snowpack. We have also done measurements on snow affected by numerous melt-freeze cycles, that has very low SSAs. We further indicate correspondence between our snow type classification and that recommended by the International Classification of Seasonal Snow on the Ground (ICSSG: Colbeck et al., 1990), although the latter one is not very well adapted to the description of SSA. Finally, we have detected and corrected an artifact in our previous protocol, which improves the reliability of our method.

Methods

The method has been extensively detailed in Legagneux et al. (2002) and only the principle and recent modifications will be described. The principle is to measure the adsorption isotherm of methane on the snow sample at liquid nitrogen temperature, 77 K, using a volumetric method. A B.E.T. mathematical treatment (Brunauer et al., 1938) is then applied to the isotherm to determine the surface area of the sample and the mean heat of adsorption of the first monolayer of CH_4 on ice surfaces, $\Delta Q_{\text{CH}_4, \text{snow}}$. By dividing the measured surface area of the sample by its mass, the SSA is obtained.

Since the compilation of Legagneux et al. (2002), an experimental artifact has been detected. The SSA of dry snow is usually in the range $80\text{--}1500 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, while the snow samples used weigh 15 to 50 grams. Thus, the surface area of the sample is around 0.2 to 2 m^2 . As briefly alluded to by Legagneux et al. (2004), we found that adsorption of CH_4 on the stainless steel walls of the vacuum container used for the measurement was not always negligible. We thus measured the adsorption isotherm of CH_4 on the walls of each container used. Using the B.E.T. method, we found that the surface area of the containers was around 1000 cm^2 and that $\Delta Q_{\text{CH}_4, \text{stainless steel}} = 1300 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. We then reinterpreted the molar budgets of the volumetric measurements in term of adsorption on both the snow and the stainless steel. Using this data analysis method, the snow SSA values were usually reduced by 6 to 12 % with the containers used by Legagneux et al. (2002). In our studies in Alaska, we used smaller containers to improve pumping speed during the measurements. This reduced the

surface ratio between the snow and the stainless steel and the correction, while less than 10 % for most samples, reached 50 % for samples with a surface area less than 0.2 m², which concerns mostly snow having undergone melt-freeze cycles and old depth-hoar.

Because $\Delta Q_{CH_4, \text{stainless steel}}$ is much lower than $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$, uncorrected measurements yield a lower value of $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$. This effect is of course more important for samples with a low surface area and without correction, $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ is an increasing function of the surface area of the snow sample, tending asymptotically towards the true $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ value, as observed by Domine et al. (2000). After correction, the correlation between $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ and surface area disappears, and there is just more scatter of $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ values at low surface areas, around a mean value $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}} = 2580 \pm 200 \text{ J.mol}^{-1}$. Legagneux et al. (2002) proposed that the value of $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ be used as a test for the reliability of the measurement and recommended $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}} = 2240 \pm 200 \text{ J.mol}^{-1}$. After the discovery of this new artifact, we now recommend the value $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}} = 2580 \pm 200 \text{ J.mol}^{-1}$. There is still a significant scatter in values. A lot of our measurements were focused on the monitoring of the SSA of identified snow layers, either in the field (Cabanès et al., 2002 and 2003) or in the laboratory (Legagneux et al., 2003 and 2004) and we observed that some layers had, after correction, systematically low values, while others had high values. The scatter within a given layer whose SSA was measured 5-15 times over a few months was usually 60 J.mol⁻¹ and we therefore suspect that variations in $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ may be caused by different snow chemical compositions, with a fraction of the impurities being in the adsorbed state. Another possibility is that different snow samples have different predominant cristallographic faces, with different $\Delta Q_{CH_4, \text{snow}}$ values, but this is not supported by the work of Chaix et al. (1996) and Chaix and Domine (1997).

We found a perfect linear correlation between uncorrected and corrected surface areas of the samples ($R^2 = 0.99999$): $SA_{\text{corrected}} = 1.0014 \times SA_{\text{uncorrected}} - 902 \text{ cm}^2$. Hence we deduced that an excellent approximation of the correction is to subtract 0.9 times the surface area of the stainless steel container from the uncorrected snow surface area to obtain what we believe is the correct value. The factor 0.9 is caused by the less energetic adsorption of CH₄ on stainless steel than on ice.

Results and discussion

SSA values

We present here 340 SSA values from seasonal snowpacks:

- 100 from the French Alps sampled at elevations between 1320 and 2890 m, in snowpacks of the maritime and Alpine types. For simplicity, they are all referred to as Alpine snowpacks.
- 111 samples from the Arctic, sampled around Alert (Canadian high Arctic, 82.5°N, 67 samples), Barrow (Alaska, 71°N, 11 samples) and Ny-Ålesund (Svalbard, 79°N, 33 samples). At Alert and Barrow, the snowpack is definitely of the tundra type. Near Ny-Ålesund, the abundant precipitation due to the vicinity of the Gulf stream, combined with temperatures fairly warm for that latitude, often give the snowpack an Alpine character, with thin depth-hoar layers, frequent ice layers and snowpack thicknesses exceeding 1 m. In coastal areas, severe wind erosion forms a snowpack closer to the tundra type. Most samples from Ny-Ålesund are from these coastal areas and for simplicity all our Svalbard samples are classified as tundra type snowpacks.
- 129 samples from Central Alaska, sampled at the Large Animal Research Station of the University of Alaska Fairbanks (65°N, 164°W), as described in detail in Taillandier et al. (submitted). The snowpack in Central Alaska is typical of the taiga type, characterized by the predominance of depth-hoar and faceted crystals. Of these samples, 30 were obtained from snow that precipitated on tables, under which air circulation prevented the establishment of high temperature gradients. This experiment was performed to investigate the role of the temperature gradient in the physical and chemical evolution of snowpacks and will be detailed in a further paper. Hence, the snow on tables underwent low temperature gradient metamorphism. Rather than depth-hoar, snow layers with small rounded grains formed, that were very similar to those encountered in cold Alpine regions with high accumulation. Although the evolution of these snow layers was not entirely natural, they were subjected to variable environmental conditions similar to those found in other natural settings and the trends in density and SSA evolution were similar to cold Alpine snow layers. We have thus decided to include them in this compilation. We have not, however, included data obtained on natural samples evolved in laboratory cold rooms, as described in Legagneux et al. (2003 and 2004).

All the values are reported in Table 1 to show the variability and are grouped by types, as defined in Legagneux et al. (2002). F stands for fresh snow, sampled less than 24 h after the fall and before any visible transformation has taken place, R for recent snow with recognizable particles, A for aged snow, S for surface hoar, and W for wind-borne snow, sampled while air-borne or immediately after deposition. Sub types are defined, with F1 for dendritic crystals with all levels of riming, from unrimed to graupel, F2 for columns and bullet rosettes that form in cold ($T < -23\text{ °C}$) conditions, etc.

Table 1. Specific surface area (SSA) values for the 340 snow samples measured, divided into 15 subtypes. Mean SSA and density values are given for each subtype.

Snow Type	Sub-type description	Subtype code	^{5.} SSA cm ² .G ⁻¹	ICSSG type	Mean SSA ± σ _{SSA}	Mean density ± σ _{dens}
Freshly fallen snow F	Dendritic, from lightly rimed to graupel	F1	1313, 1231, 1029, 1026, 961, 960, 943, 931, 917, 885, 857, 846, 837, 672, 637, 635, 630, 613, 577, 561, 553	1sd, 1gp	839 ± 217	0.083 ± 0.053
	Small column, bullet combinations	F2	1401, 768, 734, 730, 656, 565	1cl	809 ± 299	0.102 ± 0.041
	Small plates, needles and columns	F3	1558, 1171, 1100, 1012, 918, 887, 813, 801, 748, 746, 746, 717, 681, 655, 645, 612, 610, 607, 599, 585, 571, 565, 555, 526, 489, 479, 469, 439, 432, 424, 399, 394, 376, 367, 331	1cl, 1nd, 1pl, 1ir	658 ± 260	0.108 ± 0.026
	Air T > 0°C	F4	632, 552, 447, 379	-	503 ± 112	0.148 ± 0.021
Snow with recognizable particles R	Dendritic, variably rimed	R1	901, 760, 537, 527, 513, 507, 497, 491, 441, 435, 432, 431, 430, 423, 421, 419, 416, 416, 386, 378, 377, 370, 356, 348, 341, 306, 303, 300, 299, 285, 267, 237, 236, 234, 233, 230, 206, 189	2dc, 2bk	392 ± 143	0.130 ± 0.049
	column, bullet combinations	R2	730, 727, 687, 664, 654, 644, 572, 564, 534, 530, 516, 505, 501, 475, 434, 427, 421, 418, 411, 408, 381, 380, 379, 371, 334, 318, 315, 303, 228, 226	2dc, 2bk	469 ± 141	0.156 ± 0.054
	Small plates, needles and columns (Alps, Arctic)	R3	639, 605, 571, 566, 534, 528, 466, 461, 460, 445, 437, 428, 400, 400, 394, 371, 369, 348, 346, 334, 323, 318, 316, 316, 307, 304, 303, 292, 290, 274, 271, 267, 260, 255, 255, 240, 229, 204, 192, 160, 131	2dc, 2bk	356 ± 122	0.184 ± 0.075
	Wet snow	R4	549, 221, 215	-	328 ± 91	0.215 ± 0.144
Aged snow, no more recognizable particles A	Mostly rounded grains	A1	382, 350, 346, 319, 306, 261, 258, 253, 252, 246, 242, 235, 220, 200, 196, 182, 171, 170, 165, 161, 154, 152, 151, 151, 139, 136, 134, 134, 133, 132, 130, 118	3sr, 3lr, 3mx	206 ± 74	0.340 ± 0.101
	Mostly faceted crystals	A2	450, 371, 299, 283, 272, 268, 260, 253, 233, 232, 230, 228, 219, 213, 194, 192, 188, 180, 174, 163, 154, 154, 153, 153, 149, 148, 147, 145, 145, 133, 131, 131, 129, 124, 123, 120, 119, 116, 114, 108, 107, 99, 98, 92, 90, 88, 81	4fa, 4sf, 4mx	176 ± 77	0.205 ± 0.083
	Depth-hoar	A3	225, 222, 205, 185, 162, 156, 154, 153, 149, 145, 144, 142, 139, 139, 135, 134, 130, 128, 128, 122, 117, 114, 114, 113, 112, 108, 103, 102, 101, 99, 99, 98, 97, 95, 94, 93, 92, 91, 87, 87, 86, 86, 84, 83, 80, 74, 72, 72	5cp, 5dh	120 ± 37	0.198 ± 0.046
	Melt-freeze layer or sun crust	A4	273, 265, 251, 246, 244, 243, 226, 223, 207, 202, 176, 160, 123, 109, 95, 66	6cl	194 ± 65	0.246 ± 0.057
	Melt-freeze, ice crust	A5	38, 23, 20, 19	6mf, 8il, 9mfc	25 ± 9	0.117 ± 0.013
Surface hoar, S		S1	564, 435, 336, 295, 291, 289, 279, 241	7sh	341 ± 107	0.104 (1 value)
Airborne or just wind-blown, W		W1	841, 801, 627, 599, 534, 435, 393	-	604 ± 170	0.201 ± 0.086

This classification had to be proposed because the International Classification of Seasonal Snow on the Ground (Colbeck et al., 1990) is not well adapted to describing and understanding SSA. For example, in the ICSSG classification, type 1sd is for stellar dendritic crystals and class 1gp is for graupel. In practice, snowfalls with just stellar dendritic crystals are very rare and these are usually accompanied by crystals with various degrees of riming. In a given snow episode, precipitation often alternates between lightly rimed crystals and graupel-like crystals. We thus never had the opportunity to sample the pure 1sd type. Another example is that when the air temperature is just above 0 °C, the SSA of falling snow is noticeably reduced while the aspect of snow crystal is little affected and a specific type, F4, had to be defined to account for this class. The main purpose of the classification described here is to describe snow as it is sampled for SSA measurements. Whenever possible, we have nevertheless indicated in Table 1 the correspondence between both our and the ICSSG classifications.

We propose another type, not studied by Legagneux et al. (2002): A5, for snow layers that have undergone extensive melting or numerous melt-freeze cycles. When frozen, this snow type is very hard and cohesive, while type A4 has undergone only slight melting and remains of moderate hardness when frozen.

Table 1 also reports average values and standard deviations of SSA and density. Density was measured for 292 of the 340 samples. It could not be done when layers were too thin, as was the case for surface hoar, whose density could be measured only once.

SSA-density correlations

Average values of SSA and density for all subtypes are plotted in Figure 1, with standard deviations to show the range of values. There is a clear decreasing trend of SSA when density increases. Only the A5 type stands out of the main trend, because significant melting has considerably reduced SSA, to 25 cm².g⁻¹. Density and SSA could be measured together on only 2 samples of this type and this was during snowmelt in Alaska. Water drained out of the permeable snow, that was originally depth-hoar, and the density therefore remained low. We suspect that a wider range of measurements would show a greater range of densities for this type.

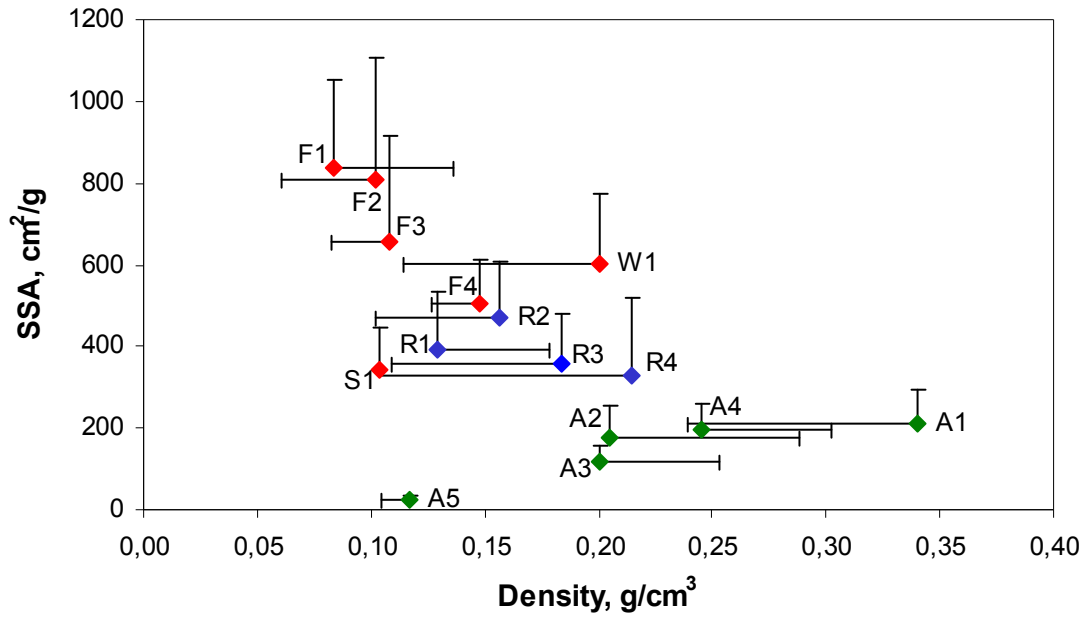


Figure 1. Location of each snow type in a density-SSA plot. Error bars are the variability (1σ) in the SSA of the samples (see Table 1). Only one side of error bars are shown, for clarity. The increase in density and decrease in SSA as snow ages from types F to R and A is clearly visible. A5 stands apart from the trend, because strong melting considerably reduces SSA (see text).

The higher SSA values are obviously for fresh snow and especially for dendritic snow. For dry fresh snow, the mean value is $734 \pm 261 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Since our measurement reproducibility is 6 %, the variability observed is real and not the results of experimental error. Microscopic observations of fresh snow reveal that an important cause of variability is sublimation during precipitation. For example, dendritic crystals falling in warm air presumably with low relative humidity showed significant rounding and the disappearance of small structures, indicative of sublimation (Nelson, 1998). This was not observed when crystals fell in air around -15°C (see e.g. Fig. 5 of Cabanes et al., 2002). Other causes of variability are illustrated by the 2 snowfalls composed of bullet rosettes studied by Cabanes et al. (2002, see their Fig. 1), that had values (corrected for the artifact mentioned above) of 734 and $1401 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The values are different because the snowfall with the higher SSA had much smaller crystals, which can be due to a higher number of ice nuclei in the cloud and to a lower moisture content limiting growth. In summary, differences in SSA on fresh snow can be caused by a large number of factors originating in the cloud or during precipitation. At this stage, we cannot in this work propose a prediction of the SSA value of falling snow as a function of meteorological parameters. But we anticipate that further studies may offer predictions of the SSA of falling snow as a function of ice nuclei concentrations, cooling rate, available moisture and the temperature profile of the atmosphere. At present, the best guess we can propose for dry

fresh snow is the average value mentioned above: $734 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. For an air temperature above 0°C , we recommend using the average value for the F4 type: $503 \pm 112 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

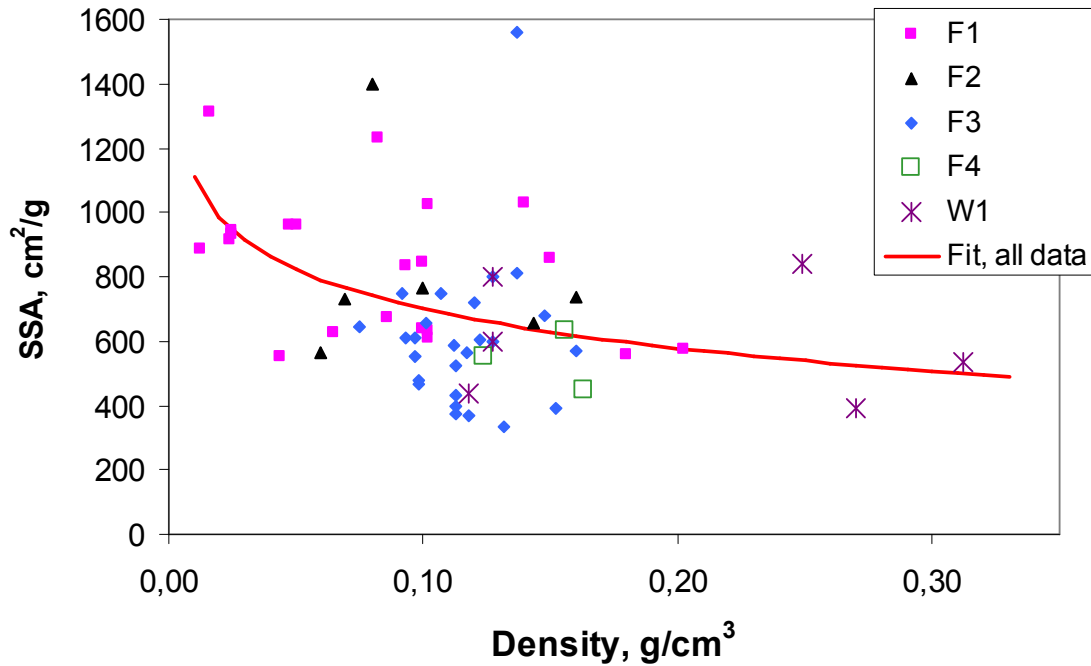


Figure 2. SSA-density correlation for fresh snows. Although subtypes F1 to F4 are located at different places in the graph, they follow a similar trend. Recently wind-blown snow, W1, also follows this trend and a single equation is proposed to parameterize SSA from the density for all 5 subtypes.

Figure 2 shows that there is a trend between SSA and density for fresh snow. The same trend seems to apply to snow at $T > 0^\circ \text{C}$ and at $T < 0^\circ \text{C}$. It also applies to recently windblown snow. Legagneux et al. (2002) proposed fits of SSA-density correlation of the form $\ln(\text{SSA}) = Ad + B$, where d is density, because Narita (1971) had proposed that analytical form. However, we noticed that in all SSA-density correlations of our data, equations of the form $\text{SSA} = A \ln(d) + B$ had much better correlation coefficients and we empirically prefer this latter formulation. If the density of fresh or recently wind-blown snow is known, we propose to parameterize its SSA in models as:

$$\text{SSA}_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6 \quad (1)$$

with SSA in $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and d in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The correlation coefficient is $R^2_{F,W} = 0.173$.

Likewise, Figure 3 shows that all recent snows seem to follow a single trend and we propose that the SSA of recent snow with recognizable particles be parameterized as:

$$\text{SSA}_R = -157.23 \ln(d) + 75.1 \quad (2)$$

The correlation coefficient is $R^2_R = 0.262$. If data from subtypes R1 and R3 are fitted separately, we obtain $R^2_{R1} = 0.501$ and $R^2_{R3} = 0.364$. However, since we recommend using a

single equation for the F subtypes, there is little point in proposing different equations for the R subtypes.

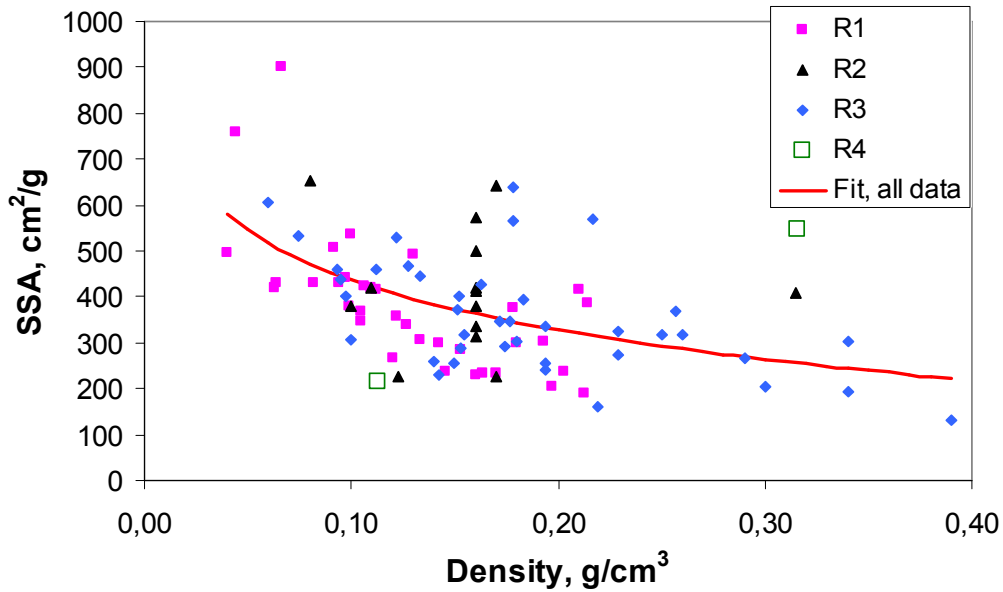


Figure 3. SSA-density correlation for recent snows. Subtypes R1 to R4 are located in roughly similar places in the graph and follow a single trend. A single equation is proposed to parameterize SSA from the density for all 4 subtypes.

Aged snow subtypes, however, definitely follow different trends, as visible in Figure 4. Figure 5 shows the SSA-density correlation for the A1 subtype (rounded grains). The equation for all A1 data, with $R^2_{A1} = 0.182$, is:

$$SSA_{A1} = -102.31 \ln(d) + 88.9 \quad (3)$$

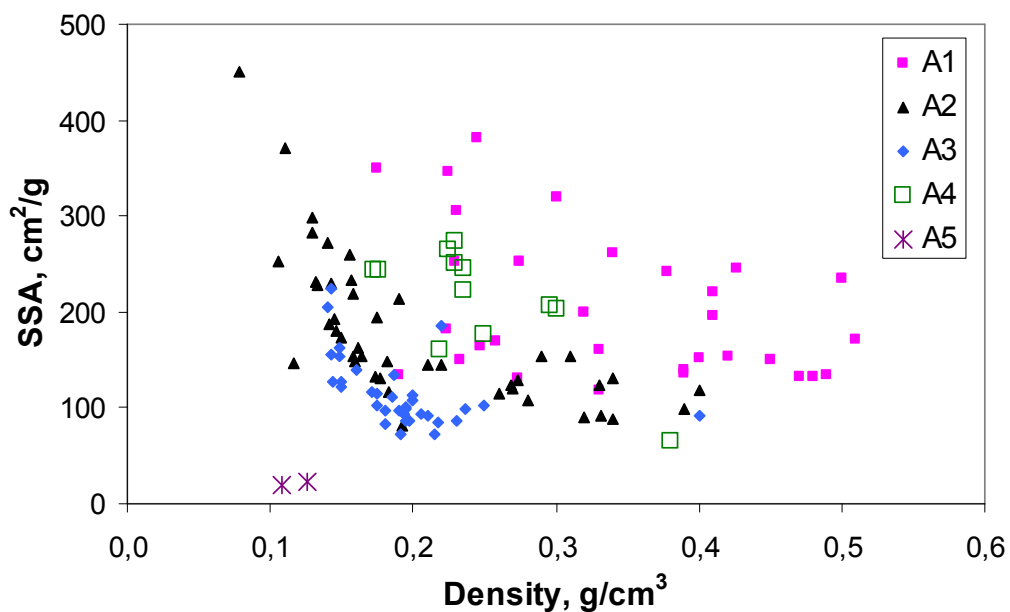


Figure 4. SSA-density correlation for aged snows. All subtypes follow different trends.

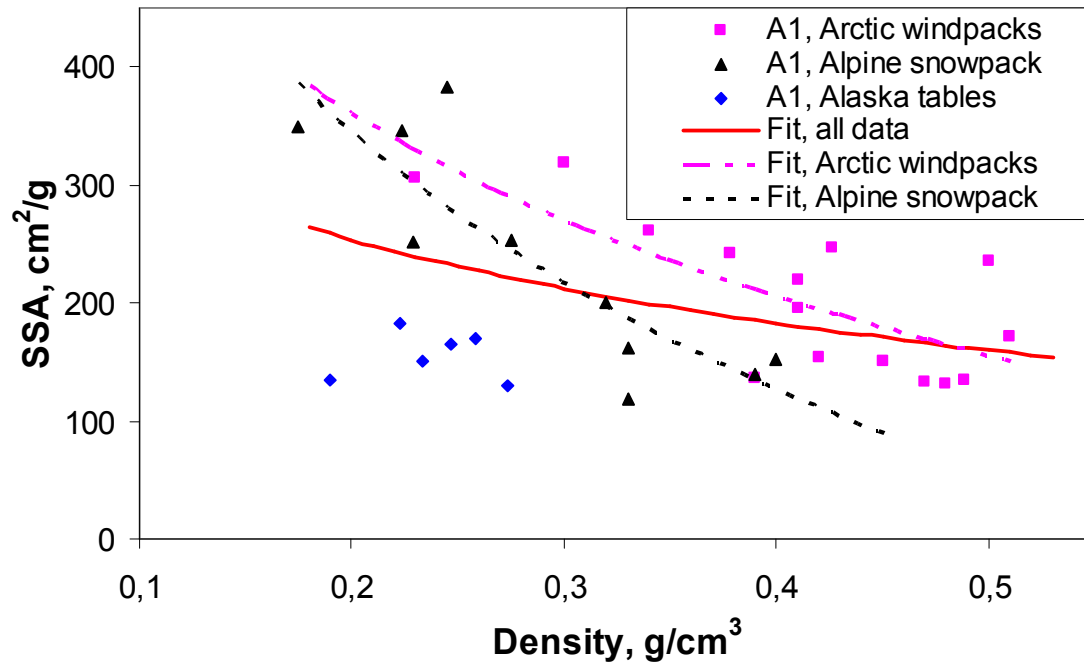


Figure 5. SSA-density correlation for the A1 subtype (rounded grains). Three classes can be seen within this subtype and correlations are proposed for two of these.

However, Figure 5 shows that 3 different trends can be identified for Arctic windpacks, Alpine snowpacks and the snow that was allowed to accumulate on tables in Alaska. We suggest that this is related to wind action. In the Arctic where the snowpack is largely shaped by wind (e.g. Domine et al., 2002), snow crystals were broken up and sublimated by wind before deposition, leading to hard windpacks with small grains, and thus of fairly high SSA. Their low permeability (Albert et al., 2002) impedes water vapor transport and grain growth, so that we speculate that the rate of decrease of their SSA is low. In the French Alps, wind is present but its action is reduced compared to the Arctic because storms are less violent and accumulation is much greater, so that the surface layer is not exposed for as long as in the Arctic. Some layers are exposed to wind, while others are never affected, which accounts for a greater range of SSA values. The snow is less dense and we speculate that the greater permeability of the snowpack allows higher rates of SSA decrease. The snow that accumulated on tables in Alaska was protected from wind action by plastic sheets on the side. Wind speed was almost always very low during these experiments anyway (Taillandier et al., in preparation; see also <http://climate.gi.alaska.edu>). Thus, the interest of these experiments is that they represent the lower limit of wind action in the formation and evolution of layers with rounded grains. We propose the following equations:

$$SSA_{A1,tundra} = -223.53 \ln(d) + 0.6 \quad (4)$$

$$SSA_{A1,Alpine} = -313.17 \ln(d) - 160.1 \quad (5)$$

These equations have R^2 values of 0.562 and 0.742. Regarding the Alaska table experiments, there are too few data to propose a correlation. The most reasonable proposition with the data available is probably the average value, $155 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, independent of density. An ideal parameterization of the SSA of the A1 subtype should include a wind action parameter. At present, data is insufficient to make a proposition. In the absence of details on wind conditions, we recommend the use of equation (3). For Arctic windpacks, we suggest to test equation (4), but the user is warned that we feel more data are needed to reach a level of confidence we consider as satisfactory. The same applies for the Alpine snowpack and equation (5).

To a first approximation, all data within the A2 subtype follow the same trend (Figure 6), although it is clear that in the taiga snowpack, samples have a lower density and a wider range of SSA. The correlation is, with $R^2_{A2} = 0.594$:

$$SSA_{A2} = -150.67 \ln(d) - 73.5 \quad (6)$$

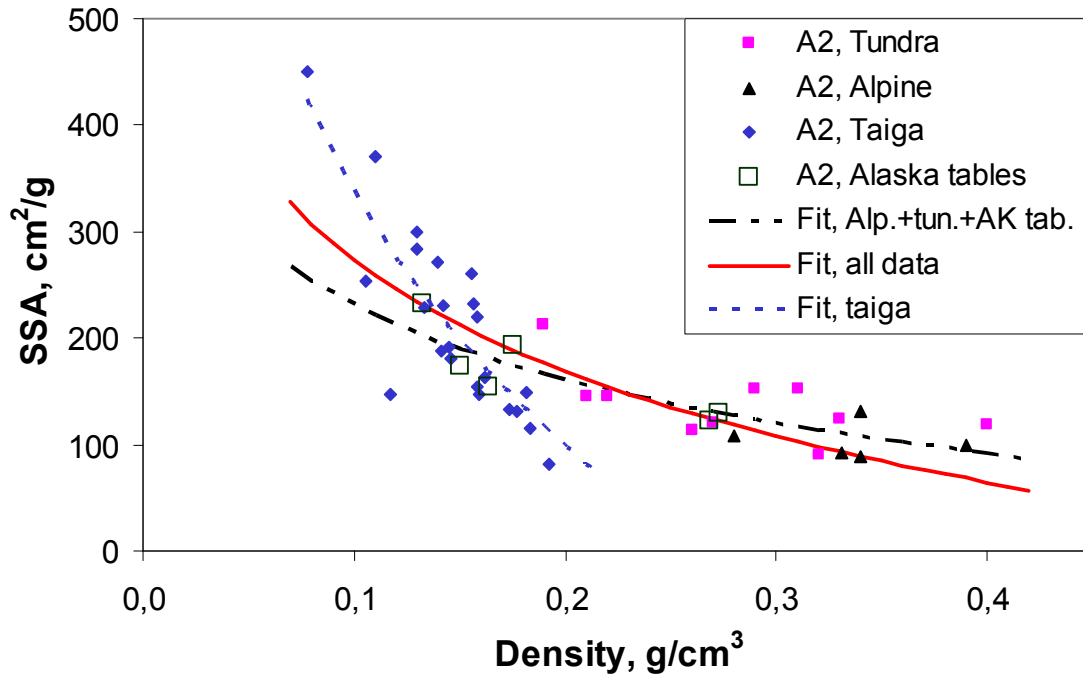


Figure 6. SSA-density correlation for the A2 subtype (faceted crystals). A fit describing all the data is shown. Two different trends can be observed, for which separate fits are proposed: (a) taiga snow, all for densities less than 0.2; (b) Alpine and tundra snow, at higher density. Samples from the Alaska tables appear to follow the same trend as the latter type and has been included in it.

A closer examination shows that two different trends can actually be detected. The taiga samples appear to have their own trend. The correlation is, with $R^2_{A2,taiga} = 0.692$:

$$SSA_{A2,taiga} = -345.4 \ln(d) - 457.2 \quad (7)$$

The second trend regroups the Alpine and tundra snowpacks, as well as samples from the Alaska tables. The correlation is, with $R^2_{A2,alp.tun.tab} = 0.663$:

$$SSA_{A2,alp.tun.tab} = -100.95 \ln(d) + 0.9 \quad (8)$$

The reason why there are 2 different trends in the A2 type is probably because the temperature gradient is much greater in the taiga snowpack (Sturm and Benson, 1997). They generate enormous upward water vapor fluxes that reduce the density of the lower layers of the snowpack, whose density stays below 0.20 (Sturm and Benson, 1997; Taillandier et al. submitted). After 2 to 3 weeks, faceted crystals (A2 type) of the taiga snowpack transform into depth-hoar. On the contrary, in the Alpine and tundra snowpacks, the snow is much less permeable, temperature gradients are usually significantly lower, so that the large water vapor fluxes necessary to maintain a low density or to decrease it are usually not there. Hence taiga samples are all at low density ($d < 0.2$) while Alpine and tundra samples are all but one at higher density ($d > 0.2$). The Alaska table samples were left to accumulate without any wind compaction at all and the snowpack being thin (Sturm and Benson, 1997; Taillandier et al. in preparation), the load did not lead to much compaction. Faceted crystals did form on the tables because of transient gradients in late winter, when the sun started heating surface snow. Interestingly, if the data from the tables are removed, the SSA values predicted by equation (8) change by less than 1 %, confirming that those tables data do follow the Alpine and tundra trend very closely.

In summary, from our data we propose to apply equation (7) for faceted crystals having high temperature gradients generating large upward vapor fluxes. These faceted crystals are bound to transform into depth-hoar rapidly, within 3 weeks at the most. We suggest using equation (8) for snowpack where the temperature gradients will not generate the large water vapor fluxes mentioned above. These faceted crystals in general will never transform into depth-hoar.

Depth-hoar data (A3 subtype) are reported in Figure 7 and show a lot of scatter, leading to a correlation $R^2_{A3} = 0.169$ for the equation:

$$SSA_{A3} = -68.862 \ln(d) + 1.2 \quad (9)$$

Again, the taiga data alone show a well defined trend, with $R^2_{A3,taiga} = 0.658$ for the equation:

$$SSA_{A3,taiga} = -206.48 \ln(d) - 241.9 \quad (10)$$

while the Alpine and tundra data show little correlation between SSA and density, with $R^2_{A3,alp.tun} = 0.032$, the equation being:

$$SSA_{A3,alp.tun} = -23.965 \ln(d) + 87.2 \quad (11)$$

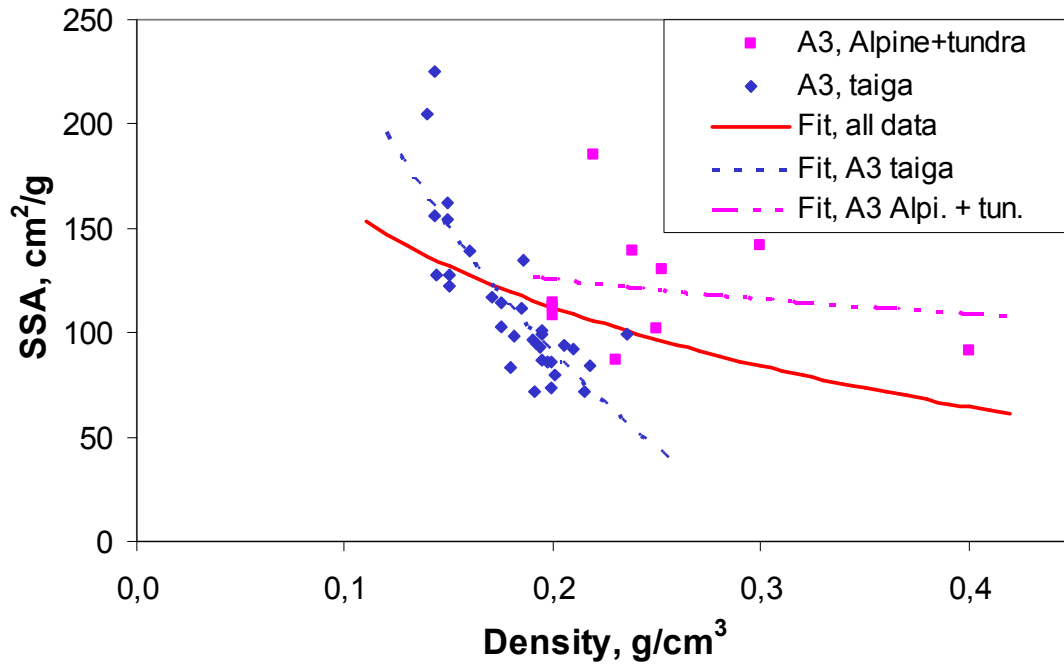


Figure 7. SSA-density correlation for the A3 subtype (depth-hoar). A fit describing all the data is shown. Two different trends can be observed, for which separate fits are proposed: (a) taiga snow, with densities less than 0.22 for all but one sample; (b) Alpine and tundra snow, with densities between 0.2 and 0.4. See text for details.

Given the poor correlation, however, one might as well use the average value $SSA_{A3,alp.tun} = 135 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$. We also note that the lowest 2 values (87 and 91) are the only Alpine data for this class: depth-hoar is not common in the French Alps. In most places, it does not form every year.

We again attempt to understand why there are 2 distinct trends for depth-hoar. In taiga snowpacks, depth-hoar forms directly from the rapid metamorphism of precipitation under high temperature gradients. In vegetated areas such as the taiga, wind has little effect on snow compaction. This, combined with the high water vapor flux mentioned above, prevents snowpack densification. As a result, the ultimate stage of the taiga snowpack is what we may call terminal depth-hoar, that has a density around 0.2 g.cm^{-3} and a SSA of about $75 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$.

In the tundra and Alpine snowpacks, depth-hoar formation usually goes through the intermediate stage of a windpack, whose density is often in the 0.35 to 0.5 g.cm^{-3} . Depth-hoar formation is then usually associated with mass loss by sublimation from the warmer snow layer to the colder atmosphere in the fall (e.g. Domine et al., 2002 and references therein). Depth-hoar does not need a low density snowpack to form, as suggested by Marbouty (1980), who proposed an upper limit to snow density of 0.25 for depth-hoar formation. Near Barrow, Alaska, we have observed depth-hoar that had formed in very dense

basal ice layers, in frozen percolation channels and in hard windpacks. Depth-hoar density can reach 0.4 in the tundra snowpack. In the accumulation zone of Alpine glaciers, we have also observed melt layers from the previous season transformed into depth-hoar of density greater than 0.4, in late fall. In summary, because the tundra and Alpine depth-hoar goes through the intermediate stage of a dense layer and because depth-hoar can form in dense snow given sufficiently high temperature gradients (greater than 100 °C/m), tundra and Alpine depth-hoar usually have a density greater than 0.2, while taiga depth-hoar has a density less than 0.22. Hence, two distinct trends exist in density-SSA correlations for depth-hoar. The terminal SSA value for depth-hoar appears to be around 75 cm².g⁻¹ in the taiga snowpack and 100 cm².g⁻¹ in the tundra snowpack. We only have 2 Alpine values and cannot conclude for this snowpack type.

Data for aged snow having undergone light melting are reported in Figure 8. All data are from the Alps, except one sample from the taiga snowpack in Alaska. Given the available data, we can only propose the existence of one trend, with $R^2_{A4} = 0.474$ for the equation:

$$SSA_{A4} = -180.7 \ln(d) - 44.8 \quad (12)$$

There is significant scatter around the fit, in part caused by variable degrees of melting and the occurrence or absence of percolation.

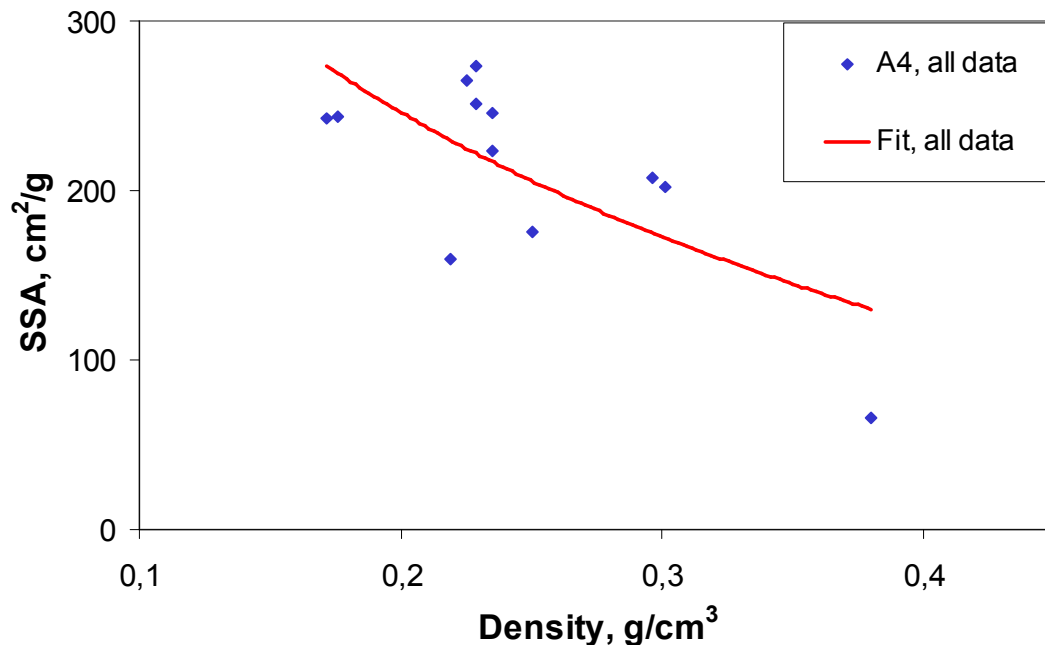


Figure 8. SSA-density correlation for the A4 subtype (wet aged snow). A fit describing all the data is shown.

We only have four SSA values for the A5 type (extensive melting leading to the formation of a solid ice-like layer, when frozen), all of them from the Alaska taiga snowpack. Two of those

are thin surface melt layers that formed in early fall. They had SSAs of 20 and 38 cm².g⁻¹ and their density could not be measured. The other two are from the late stages of melting of the snowpack in April. They had SSAs of 19 and 23 cm².g⁻¹ and densities around 0.12. Based on this limited data set, we recommend the average value:

$$SSA_{A5} = 25 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (13)$$

while we do realize that the degree of melting and percolation, as well as the density, could affect SSA. However, we expect the SSA of A5 samples to be always low and in any case much lower than 100 cm².g⁻¹.

Regarding the S1 type (surface hoar) we have 3 values from the Arctic (564, 336, 289 cm².g⁻¹), 2 values from the Alps (435, 291 cm².g⁻¹) and 3 values from the Alaska taiga snowpack (295, 279, 241 cm².g⁻¹). But we only have one density value, 0.10 g.cm⁻³ for the Alaska sample with SSA of 295 cm².g⁻¹. This measurement was performed by placing a board on the surface of the snow prior to surface hoar formation. Hence, we cannot propose a SSA-density correlation for surface hoar and only recommend the average value:

$$SSA_{S1} = 341 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (14)$$

Summary and future work

We propose here parameterizations of snow SSA based on 340 measurements performed on the tundra, taiga, maritime and Alpine snowpacks. Depending on the degree of sophistication of the model in which our data will be used, we can recommend three types of parameterizations, summed up in Table 2.

The most basic one is based on Table 1 and Figure 1, where only the average SSA value for each snow subtype is used, independently of density. The intermediate version uses only one correlation for each snow subtype. The most sophisticated version is different from the previous one in its treatment of some aged snows only, i.e. for the A1 (rounded grains), A2 (faceted crystals) and A3 (depth-hoar) subtypes. To sum up the differences between parameterizations 2 and 3, let us just say that parameterization 3 takes into account the effect of wind on the SSA-density correlations of aged snows. This effect is different for, on the one hand, the taiga snowpack where the vegetation shelters the snow from wind compaction and for, on the other hand, the tundra and Alpine snowpacks where wind densifies the snowpacks, reduces its permeability and the water vapor fluxes through it.

Table 2. Three proposed parameterizations of snow SSA, with increasing sophistication. SSA is in $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ and snow density, d , is in $\text{g}.\text{cm}^{-3}$.

Snow type	Parameterization 1	Parameterization 2	Parameterization 3
F1	839	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$
F2	809	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$
F3	658	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$
F4	303	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$
R1	392	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$
R2	469	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$
R3	356	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$
R4	328	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$	$SSA_R = -157.23 \ln(d) + 75.1$
A1	206	$SSA_{A1} = -102.31 \ln(d) + 88.9$	$SSA_{A1,tundra} = -223.53 \ln(d) + 0.6$ $SSA_{A1,Alpine} = -313.17 \ln(d) - 160.1$
A2	176	$SSA_{A2} = -150.67 \ln(d) - 73.5$	$SSA_{A2,taiga} = -345.4 \ln(d) - 457.2$ $SSA_{A2,alp.tun.} = -100.95 \ln(d) + 0.9$
A3	120	$SSA_{A3} = -68.862 \ln(d) + 1.2$	$SSA_{A3,taiga} = -206.48 \ln(d) - 241.9$ $SSA_{A3,alp.tun} = -23.965 \ln(d) + 87.2$
A4	194	$SSA_{A4} = -180.7 \ln(d) - 44.8$	$SSA_{A4} = -180.7 \ln(d) - 44.8$
A5	25	25	25
S1	341	341	341
W1	604	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$	$SSA_{F,W} = -176.83 \ln(d) + 293.6$

Despite the 340 SSA measurements presented here, these parameterizations still suffer from numerous weaknesses. First of all, it would be desirable to predict the SSA of fresh precipitated snow from the meteorological and atmospheric conditions that generated them: temperature and moisture content of the cloud, concentration of ice nuclei, rate of cooling and vertical temperature and humidity profiles in the atmosphere. Understanding these issues is a distant goal, as most meteorological models do not have a detailed parameterization of ice nuclei.

Second, we only have one measurement of the density of surface hoar (type S1). Under cold conditions ($T < -35^\circ\text{C}$), such as those prevailing in the Arctic, surface hoar forms such thin layers that density measurements appear illusory. We believe that it would be more useful to

predict the mass of surface hoar forming and to study the effect of temperature and growth rate on SSA.

Third, we have few data on wet snow. The fresh (F type) and recent (R type) wet snows studied all had low degrees of melting, that did not really affect the aspect of crystals during field observations. Measurements of snow more affected by melting are desirable. We also clearly have too few studies of ripening snowpacks and we do need to perform measurements on dense wet snows.

Finally, the faceted crystals (A2 subtype) of the tundra snowpacks that we studied are all spring layers that were only lightly compacted by weak winds and that underwent gradient metamorphism near the surface of the snowpack. These snows did not turn into depth-hoar during 24 days of monitoring in the spring and their behavior may be different from that of the faceted crystals that precede depth-hoar formation at the base of the tundra snowpack in the fall. Fall measurement campaigns in the Arctic are needed to fill that data gap.

Acknowledgements

This work was carried out over many years and benefited from many funding sources. Among these: CNRS (PNCA program) for work in the Alps, IPEV (French Polar Institute) for work at Alert and Ny-Ålesund, and funds from the Chapman Chair, given by Norbert Untersteiner, and from the International Arctic Research Center for work in Alaska. So many people assisted us in so many ways that it is not possible to name them all. We do wish to mention, however, Axel Cabanes and Loïc Legagneux for help with field trips, sample collection and measurements, Al Gallant and Peter Brickel for logistical help at Alert, AWI staff and Roberto Sparapani for assistance at Ny-Ålesund, and Bill Hauer for providing a wonderful sampling site in Alaska.

References

- Albert, M.R., Grannas A.M., Bottenheim J.W., Shepson P.B., Perron, F.E. Jr. (2002). Processes and properties of snow-air transfer in the high Arctic with application to interstitial ozone at Alert, Canada. *Atmos. Environ.* 36, 2779-2787.
- Aoki, T., Aoki, T., Fukabori, M., Hachikubo, A., Tachibana, Y., Nishio, F. (2000). Effects of snow physical parameters on spectral albedo and bidirectional reflectance of snow surface. *J. Geophys. Res.*, 105 (D8), 10, 219-10, 236.
- Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, 309-319.
- Cabanes, A., Legagneux, L., Dominé, F. (2002). Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the ALERT2000 campaign. *Atmospheric Environment*, vol. 36, 2767-2777.
- Cabanes, A., Legagneux, L., Dominé, F. (2003). Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environmental Science and Technology*, vol. 37, No. 4.

- Chaix, L., Ocampo, J. and Dominé, F. (1996) Adsorption of CH₄ on laboratory-made crushed ice and on natural snow at 77K. Atmospheric implications. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 322, série II, 609-616.
- Chaix, L. and Dominé F. (1997) Effect of the thermal history of ice crushed at 77 K on its surface structure as determined by adsorption of CH₄ at low surface coverage. *J. Phys. Chem. B*, 101, 6105-6108.
- Colbeck, S.C., Akitaya, E., Armstrong, R., Gubler, H., Lafeuille, J., Lied, K., McClung, D., Morris, E. (1990). The international classification for seasonal snow on the ground. Wallingford, Oxfordshire, International Association of Scientific Hydrology. International Commission of Snow and Ice.
- Daly, G.L., Wania, F. (2004). Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, 4176-4186.
- Dominé, F., Chaix, L., Hanot, L. (2000). Reanalysis and new measurements of N₂ and CH₄ adsorption on ice and snow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 104-110.
- Dominé, F., Cabanes, A., Taillandier, A.-S., Legagneux, L. (2001). Specific surface area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K and estimated by optical microscopy of scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 771-780.
- Dominé, F., Shepson, P.B. (2002). Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297.
- Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L. (2002). Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during ALERT 2000 campaign. *Atmos. Environ.*, 36, 2753-2765.
- Dominé, F., Salvatori, R., Legagneux, L., Salzano, R., Fily, M., Casacchia, R. (submitted). Correlation between the specific surface area and the short wave infrared (SWIR) reflectance of snow: preliminary investigation. *Cold Regions Science and Technology*.
- Herbert, B.M.J., Halsall, C.J., Villa, S., Jones, K.C., Kallenborn, R. (2005). Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2998-3005.
- Jordan, R.E., Hardy, J.P., Perron, F.E., and Fisk, D.J. (1999) Air permeability and capillary rise as measures of the pore structure of snow: an experimental and theoretical study. *Hydrol. Process.* 13, 1733-1753.
- Legagneux, L., Cabanes, A., Dominé, F. (2002). Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K. *Journal of Geophysical Research*, vol. 107, No. D17.
- Legagneux, L., Lauzier, T., Dominé, F., Kuhs, W.F., Heinrichs, T., Techmer, K. (2003). Rate of decay of specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Can. J. Phys.*, vol. 81, 459-468.
- Legagneux, L., Taillandier, A.-S., Dominé, F. (2004). Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. *Journal of Applied Physics*, vol. 95, No. 11.
- Legagneux, L., Dominé, F. (2005). A mean field model of the decrease of the specific surface area of dry snow during isothermal metamorphism. *Journal of Geophysical Research*, vol. 110, F04011, doi:10.1029/2004JF000181.
- Lei, Y.D., Wania, F. (2004). Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmos. Environ.*, 38, 3557-3571.
- Marbouty, D. (1980). An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *J. Glaciol.* 26, 303-312.
- Narita, H. (1971). Specific surface of deposited snow II. *Low Temp. Sci.*, A29, 69-81.
- Nelson, J. (1998). Sublimation of ice crystals. *J. Atmos. Sciences*, 55, 910-919.
- Sturm, M., Holmgren, J., Liston, G.E. (1995). A seasonal snow cover classification system for local to global applications. *American Meteorological Society*, 8 (5), 1261-1283.
- Sturm, M., Benson, C.S. (1997). Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. of Glaciol.*, 43, 42-59.
- Taillandier, A.-S., Domine, F., Simpson, W.R., Sturm, M., Douglas, T.A., Severin, K. (submitted). Evolution of the Snow Area Index (SAI) of the subarctic snowpack in Central Alaska over a whole season. Consequences for the air to snow transfer of pollutants. *Environmental Science and Technology*.
- Taillandier, A.-S., Domine, F., Simpson, W.R., Sturm, M., Douglas, T.A. (in preparation). The rate of decrease of the specific surface area of dry snow: isothermal and temperature gradient conditions.
- Warren, S.G. (1982). Optical properties of snow. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20, 67-89.

4.3. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de proposer des paramétrisations de la surface spécifique de la neige facilement utilisables dans les modèles de manteau neigeux et d'interaction air/neige. La première paramétrisation décrit la vitesse de décroissance de la surface spécifique et sera employée par exemple pour la quantification des échanges air/neige d'espèces adsorbables comme les POPs. Deux équations sont proposées : une pour les conditions quasi-isothermes et l'autre pour les conditions de gradients de température. Bien que ces deux équations s'appliquent à une très large gamme de conditions, elle ne décrivent pas l'effet de certaines variables comme le vent, qui peut avoir un impact prépondérant sur la vitesse de décroissance de la surface spécifique [CABANES ET AL., 2002 et 2003].

Pour pallier aux insuffisances de cette première approche, nous avons réalisé une classification des neiges en 15 types différents et proposons pour chaque classe une paramétrisation de la surface spécifique en fonction de la densité. L'intérêt de cette approche est qu'elle est applicable à la quasi totalité des neiges et qu'elle ne fait aucune hypothèse sur les processus physiques ayant généré la neige modélisée. La paramétrisation proposée est insérable très simplement dans des modèles comme « CROCUS », qui décrivent le type des cristaux de neige et paramétrisent la densité.

La faiblesse actuelle de nos résultats concerne les neiges humides, pour lesquelles nous disposons de peu de mesures. Des travaux supplémentaires devront avoir lieu prochainement pour combler cette lacune.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de ce travail, nous avons rappelé que, d'un point de vue de la chimie, la neige avait un fort potentiel d'interaction avec l'atmosphère et qu'il en résultait un impact significatif sur la composition de cette dernière. Cela s'explique par la nature divisée de ce matériau, qui développe donc une surface spécifique importante, constituant une variable centrale du manteau neigeux.

La surface spécifique conditionne tous les flux en surface des cristaux, ce qui est bien sûr crucial pour les échanges chimiques, mais aussi pour les propriétés optiques, dans la mesure où la réflexion de la lumière se produit aux interfaces air/glace. Elle gouverne en outre les propriétés de transport, la circulation de l'air interstitiel dans le manteau neigeux étant limitée par les frottements aux interfaces des grains. La surface spécifique a jusqu'ici fait l'objet d'un faible nombre d'études en raison du caractère délicat de sa mesure par rapport à d'autres variables. La densité, l'albédo, la perméabilité et la conductivité thermique de la neige peuvent en effet être mesurés relativement aisément sur le terrain, alors que notre méthode de mesure de la surface spécifique nécessite la mise à disposition d'un local thermostaté et d'azote liquide.

Avec le bénéfice des thèses précédentes sur le sujet, réalisées au LGGE par Axel Cabanes et Loïc Legagneux, nous disposons maintenant de plusieurs centaines de mesures et de quelques dizaines de séries temporelles d'évolution qui autorisent certaines conclusions et suggestions de développements futurs.

CONCLUSION

L'étude de la cinétique de décroissance de la surface spécifique nous a permis de montrer que la relation empirique $SS = B - A \ln(t + \Delta t)$ (3.1) était toujours vérifiée, aussi bien en conditions isothermes que sous gradient de température, lors d'expériences en milieu contrôlé ou naturel. Nous avons également démontré qu'en conditions isothermes, cette relation découlait de la loi plus générale du mûrissement d'Ostwald, $R^n - R_0^n = Kt$ (3.2), décrivant l'évolution du rayon de courbure moyen des grains. Malheureusement, dans le cas de la neige, la valeur obtenue expérimentalement pour l'exposant de croissance, $n \approx 4$, ne correspond pas à la théorie et indique que le régime quasi-stationnaire n'est pas atteint, ce qui a été confirmé par la modélisation des résultats de FLIN ET AL. (2003). Ceci ne permet

donc pas d'utiliser la théorie LSW du mûrissement d'Ostwald pour la prédiction de l'évolution de la surface spécifique de la neige.

En conditions autres qu'isothermes, la physique du phénomène est bien entendu plus compliquée. Nous avons donc dû nous résoudre à une description empirique de l'évolution de la surface spécifique, afin que notre travail puisse répondre à la motivation initiale de notre démarche : améliorer la description des interactions entre le manteau neigeux et son environnement dans les modèles.

Nous avons donc proposé une paramétrisation empirique de la décroissance de la surface spécifique, qui a consisté à déterminer les coefficients A , B et Δt de la relation logarithmique en fonction de la température et des conditions du métamorphisme : quasi-isotherme ou de gradient. Nous avons également utilisé l'ensemble de nos données pour paramétrer la surface spécifique non pas en fonction du temps, mais en fonction de la densité de la neige et de la forme de ses grains.

La première de ces paramétrisations a permis de quantifier le rôle de la température sur la vitesse de décroissance de la surface spécifique. Elle a montré que cette vitesse était plus lente en conditions quasi-isothermes que sous gradient de température, la limite entre ces deux régimes correspondant à une valeur de gradient comprise entre 10 et 20 °C.m⁻¹. Les skieurs et montagnards savent que la neige se transforme plus vite quand il fait plus chaud. Intuitivement, on en déduit qu'un réchauffement climatique accélèrera la vitesse de décroissance de la surface spécifique de la neige. Nos résultats confirment cette intuition. Cependant, nous avons indiqué que le réchauffement pouvait s'accompagner d'un changement de régime métamorphique, qui peut passer du régime de gradient à celui quasi-isotherme. Dans ce cas, un réchauffement de quelques degrés pourrait en fait se traduire par une vitesse de décroissance plus lente. Outre l'impact sur les échanges chimiques air/neige, ce phénomène augmenterait l'albédo de la neige.

Ces résultats illustrent clairement que les rétroactions neige/climat sont complexes. Un réchauffement sans changement de régime métamorphique diminuera l'albédo de la neige, produisant une rétroaction positive, alors qu'en cas de changement de régime, la rétroaction sera négative. Une modélisation détaillée est nécessaire pour quantifier globalement cet effet et l'importance relative des rétroactions négatives et positives.

L'étude du manteau neigeux de type « taïga » que nous avons conduite en Alaska Centrale nous a également permis d'identifier un autre type d'interaction neige/climat. La transformation progressive de la végétation de toundra en taïga induite par le réchauffement devrait s'accompagner d'une décroissance de « l'indice de surface de neige » (SAI) du manteau neigeux. Entre autres effets, ce phénomène devrait limiter le transfert air/neige

d'espèces chimiques adsorbables, qu'il s'agisse de polluants ou de nutriments. Lors de la fonte, de plus faibles quantités de composés seraient alors transférées vers les écosystèmes terrestres, avec des conséquences multiples sur leur croissance et leur productivité. Des rétroactions complexes pourraient en résulter mais ces dernières restent à préciser.

L'exploitation de nos résultats devrait donc permettre, par une modélisation adéquate, de quantifier plusieurs types d'interactions neige/chimie et neige/climat. L'ampleur de la tâche nous oblige à laisser cette valorisation à l'état de perspectives, au même titre qu'une compréhension détaillée des phénomènes physiques responsables de la décroissance de la surface spécifique dans le milieu naturel.

PERSPECTIVES

L'interprétation des résultats de nos travaux d'évolution de neiges en conditions de gradient thermique montre clairement qu'un développement théorique est indispensable pour la compréhension des lois gouvernant la décroissance de la surface spécifique de la neige. Cette quantification devrait se faire à travers la modélisation physique de la croissance des cristaux et de leurs changements de forme. La morphologie des cristaux de neige semble être un paramètre primordial à considérer car nous pressentons que la surface spécifique, en conditions de gradient, dépend fortement de détails micro ou macroscopiques à l'échelle du grain. La surface spécifique du givre de profondeur par exemple, de par sa forme très particulière, est gouvernée principalement par l'épaisseur de ses parois. Une modélisation faisant intervenir seules les équations de la physique sur une distribution de sphères ne parviendrait donc pas à décrire correctement les décroissances de surface spécifique mesurées dans la nature. Pour répondre à ce problème, des observations fines des grains de neige, à tous les stades de leur évolution sous gradient, devront être entreprises, par exemple au microscope électronique à balayage.

Jusqu'à présent, toutes les observations de l'évolution de neiges en conditions de gradient ont été réalisées en milieu statique. Cependant, la convection existe dans le manteau neigeux [STURM ET JOHNSON, 1991] et celle-ci est sans doute responsable de l'orientation des cristaux [STURM ET BENSON, 1997], et dans une certaine mesure de leur forme. Nous pensons donc que des expériences incluant la convection d'air dans la neige sont nécessaires si l'on souhaite mieux comprendre la croissance des cristaux et son influence potentielle sur leurs formes et/ou orientations.

La modélisation de la croissance des cristaux devra reproduire les formes observées, tout en tenant compte des phénomènes physiques liés au métamorphisme. Ceux-ci reposent principalement sur la sursaturation issue des gradients de rayons de courbure et de

température à l'intérieur du manteau neigeux, calculée à partir des équations de Kelvin (1.1) et de Clapeyron (1.2). Dans le manteau neigeux soumis à des gradients, la conduction préférentielle de la chaleur dans la phase glace renforce également l'impact de la géométrie locale sur le champ de température. Elle détermine les points chauds et les points froids, c'est-à-dire les zones des cristaux qui se subliment et celles qui auront plutôt tendance à croître. La conduction de la chaleur devra donc être introduite dans les calculs car elle influence *in fine* la vitesse de croissance des cristaux de neige [COLBECK, 1983a].

Une description réaliste reliant les phénomènes physiques à l'évolution de la morphologie des grains de neige, dans un premier temps en deux dimensions, représente un projet ambitieux qui devrait aboutir à une bonne représentation de la décroissance de la surface spécifique en conditions de gradient.

Cependant, en l'absence de cette compréhension fondamentale des processus, les paramétrisations empiriques peuvent se révéler très utiles pour quantifier les rétroactions neige/climat et neige/chimie de l'atmosphère.

Les changements climatiques à considérer dans une modélisation comprendront la température et les précipitations, mais aussi le vent et le couvert végétal qui déterminent en grande partie la structure du manteau neigeux et le dépôt d'impuretés chimiques. Un modèle de manteau neigeux pourra être utilisé pour calculer les gradients de température et la décroissance de la surface spécifique des couches de neige. Parmi les paramètres physiques et chimiques dont les rétroactions pourront alors être déterminées, figurent :

- l'albédo, qui varie en fonction de la surface spécifique et de la composition chimique des couches superficielles du manteau. Il produit un effet direct sur le climat à travers la modification des profils de température dans la basse troposphère ;
- la perméabilité de la neige, qui influence les échanges physiques et chimiques sol/air interstitiel/couche limite atmosphérique ;
- la transmission de la lumière à l'intérieur du manteau, qui influe sur l'activation de réactions photochimiques à la surface des grains ou dans l'espace interstitiel du manteau ;
- l'activité chimique du manteau neigeux, à travers les deux processus précédents, qui modifie la composition chimique de l'atmosphère, générant d'autres rétroactions chimie/climat ;
- la température du sol, qui peut évoluer en fonction de la physique du manteau neigeux, altérant l'activité et la productivité des écosystèmes terrestres, dont la faune microbienne, émettrice de gaz à effet de serre.

Les résultats attendus permettront de préciser les effets et l'ampleur du changement climatique aux hautes latitudes, sur lesquels il existe encore de nombreuses incertitudes et qu'une meilleure description de la neige ne peut que réduire. En effet, les interactions neige/climat ne se limitent pas aux effets de la disparition du couvert nival. Dans la plupart des régions de hautes latitudes, la neige persistera et ce sont alors les modifications de sa physique et de sa chimie, induites par le réchauffement, qu'il faut étudier en détails.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABBATT, J.P.D. (1997). Interaction of HNO_3 with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1479-1482.
- ADAMSON, A.W.; DORMANT, L.M. ET OREM, M. (1967). Physical adsorption of vapors on ice. I-Nitrogen. *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 206-217.
- AKAIWA, N. ET VOORHEES, P.W. (1994). Late-stage phase separation: Dynamics, spatial correlations and structure functions. *Phys. Rev. E.*, 49, 5, 3860-3880.
- AKITAYA, E. (1974). Studies on depth hoar. *Contributions from the Institute of Low Temperature Science*, 26 (Series A), 1-67.
- ALBERT M.R.; SHULTZ, E.F. et PERRON, F.E. JR (2000). Snow and firn permeability at Siple Dome, Antarctica. *Annals of Glaciology*, 31, 353-356.
- ALKEMPER, J.; SNYDER, V.A.; AKAIWA, N. ET VOORHEES, P.W. (1999). Dynamics of late-stage separation: a test of theory. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 13, 2725-2728.
- ALLEY, R.B.; BOLZAN, J.F. ET WHILLANS, I.M. (1982). Polar firn densification and grain growth. *Ann. of Glaciol.*, 3, 7-10.
- ALLEY, R.B. (1987). Firn densification by grain-boundary sliding: a first model. *Journal de Physique*, 48 (3), C1-249-C1-256.
- ANLAUF, K.G.; MICKLE, R.E. ET TRIVETT, N.B.A. (1994). Measurement of ozone during Polar Sunrise Experiment 1992. *J. Geophys. Res.*, 99 (D), 345-353.
- AOKI, T.; AOKI, T.; FUKABORI, M.; TACHIBANA, Y. ZAIZEN, Y.; NISHIO, F. ET OISHI, T. (1998). Spectral albedo observation on the snow field at Barrow, Alaska. *Polar Meteorol. Glaciol.*, 12, 1-9.
- AOKI, T.; AOKI, T.; FUKABORI, M.; HACHIKUBO, A.; TACHIBANA, Y. ET NISHIO, F. (2000). Effects of snow physical parameters on spectral albedo and bidirectional reflectance of snow surface. *J. Geophys. Res.*, 105 (D8), 10,219-10,236.
- AUER, A.H. Jr. ET VEAL, D.L. (1970). The dimensions of ice crystals in natural clouds, *J. Atm. Sci.*, 27, 919-926.
- AUFM KAMPE, H.J.; WEICKMANN H.K. ET KELLY, J.J. (1951). The influence of temperature on the shape of ice crystals growing at water saturation. *J. Met.*, 8, 168-174.
- BARRIE, L.A.; BOTTENHEIM, J.W.; SCHNELL, P.J.; CRUTZEN, P.J. ET RASMUSSEN, R.A. (1988). Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature*, 334, 138-141.
- BARRIE, L.A.; GEORGI, B.; DEN HARTOG, G.; LANDSBERGER, S.; STAEBLER, R.; TOOM, D. ET WU, D. (1994). Arctic aerosol size-segregation chemical observations in relation to ozone depletion during polar sunrise 1992. *J. Geophys. Res.*, 99 (D), 439-451.
- BEAGLEHOLE, D. ET NASON, D. (1980). Transition layer on the surface of ice. *Surf. Sci.*, 96, 357-363.

- BECKMANN, W. ET LACMANN, R. (1982). Interface kinetics of the growth and evaporation of ice single crystals from the vapour phase. II. Measurements in a pure water vapour environment. *J. Cryst. Growth.*, 58, 433-442.
- BEINE, H. J.; HONRATH, R. E.; DOMINÉ, F.; SIMPSON, W. R. ET FUENTES, J. D. (2002). NO_x during background and ozone depletion periods at Alert: Fluxes above the snow surface. *J. Geophys. Res.*, 107 (D21), 4584, doi:10.1029/2002JD002082.
- BENTLEY, W.A. ET HUMPHRIES, W.J. (1931). Snow crystals, reissue by Dover Publications Inc.: New York (1962), McGraw-Hill: New York, 226 p.
- BENTLEY, W.A. : <http://snowflakebentley.com/>
- BERGERON, T. (1935). On the physics of cloud and precipitation. *Int. Union Geod. Geophys. En. Assem. Lisbon., Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publi.*, 20, p. 156.
- BERNAL, J.D. ET FOWLER, R.H. (1933). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, 1, 515-548.
- BJERRUM, N. (1951). K. Danske Vidensk selsk Skr., Vol. 27.
- BLAIS, J.M.; SCHINDLER, D.M.; SHARP, M.; BRAEKEVELT, E.; LAFRENIERE, M.; McDONALD, K.; MUIR, D.C.G ET STRACHAN, W.M.J. (2001). Fluxes of semivolatile organochlorine compounds in Bow Lake, a high-altitude, glacier-fed, subalpine lake in the Canadian Rocky Mountains. *Limnol. Oceanogr.*, 46, 2019-2031.
- BOTTENHEIM, J.W.; GALLANT, A.J. ET BRICE, K.A. (1986). Measurements of NO_y species and O₃ at 82°N latitude. *Geophys. Res. Lett.*, 13, 113-116.
- BOTTENHEIM, J.W.; BARRIE, L.W.; ATLAS, E.; HEIDT, L.E.; NIKI, H.; RASMUSSEN, R.A. ET SHEPSON, P.B. (1990). Depletion of lower tropospheric ozone during arctic spring: the polar sunrise experiment 1988. *J. Geophys. Res.*, 95, 18555-18568.
- BOTTENHEIM, J.W.; DIBB, J.E.; HONRATH, R.E. ET SHEPSON, P.B. (2002). An introduction to the ALERT 2000 and SUMMIT 2000 Arctic research studies. *Atmos. Environ.*, 36, 2467-2469.
- BREMOND, L.; ALEXANDRE, A.; HELY, C. ET GUIOT, J. (2005). A phytolith index as a proxy for tree cover density in tropical areas: Calibration with Leaf Area Index along a forest-savanna transect in southeastern Cameroon. *Global and Planetary Change*, 45, 277-293.
- BROWN, D.E.; GEORGE, S.M.; HUANG, C.; WONG, E.K.L.; RIDER, K.B.; SMITH, R.S. AND KAY, B.D. (1996). H₂O condensation coefficient and refractive index for vapor-deposited ice obtained from molecular beam and optical interference measurements. *J. Phys. Chem.*, 100, 4988-4995.
- BRUN, E.; MARTIN, E.; SIMON, V.; GENDRE, C. ET COLEOU, C. (1989). An energy and mass model of snow cover suitable for operational avalanche forecasting. *J. Glaciol.*, 121, 333-342.
- BRUN, E.; DAVID, P.; SUDUL, M. ET BRUNOT, G. (1992). A numerical model to simulate snow-cover stratigraphy for operational avalanche forecasting. *J. Glaciol.*, 128, 13-22.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H. ET TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- BURTON, W.K.; CABRERA, N. ET FRANK, F.C. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A243, 299-358.
- CABANE, H.; LAPORTE, D. ET PROVOST A. (2001). Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142, 361-373.

- CABANES, A. (2002). Microphysique de la neige. Evolution de la surface spécifique de la neige dans les Alpes et l'Arctique. Impact sur la chimie atmosphérique. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 179 p.
- CABANES, A.; LEGAGNEUX, L.; DOMINE, F. (2002). Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the ALERT 2000 campaign. *Atmos. Environ.*, 36, 2767-2777.
- CABANES, A.; LEGAGNEUX, L. ET DOMINÉ, F. (2003). Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (4), 661-666.
- CHAIX, L. (1997). Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 571 p.
- CHAIX, L.; OCAMPO, J. ET DOMINE, F. (1996). Adsorption of CH₄ on laboratory-made crushed ice and on natural snow at 77K. Atmospheric implications. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 322, série II, 609-616.
- CHERNOV, A.A. (1974). Stability of faceted shapes. *J. of Crystal Growth*, 24/25, 11-31.
- CHU, L.T.; LEU, M.T. ET KEYSER, L.F. (1993). Heterogeneous reactions of HOCl + HCl → Cl₂ + H₂O and ClONO₂ + HCl → Cl₂ + HNO₃ on ice surfaces at polar stratospheric conditions. *J. Phys. Chem.*, 97, 12798-12804.
- COLBECK, S.C. (1980). Thermodynamics of snow metamorphism due to variations in curvature. *J. of Glaciol.*, 26, 94, 291-301.
- COLBECK, S.C. (1982). An overview of seasonal snow metamorphism. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 45-61.
- COLBECK, S.C. (1983a). Theory of metamorphism of dry snow. *J. Geophys. Res.*, 88, C9:5475-5482.
- COLBECK, S.C. (1983b). Ice crystal morphology and growth rates at low supersaturations and high temperatures. *J. Appl. Phys.*, 54, 2677-2682.
- COLBECK, S.C. (1986). Classification of seasonal snow cover crystals. *Water Resour. Res.*, 22, 59S-70S.
- COLBECK, S.C.; AKITAYA, E.; ARMOSTRONG, R.; GUBLER, H.; LAFEUILLE, J.; LIED, K.; MCCLUNG, D. ET MORRIS, E. (1990). The international classification for seasonal snow on the ground. Wallingford, Oxfordshire, International Association of Scientific Hydrology. International Commission of Snow and Ice.
- COLBECK, S.C. (1997). A review of sintering in seasonal snow. C.R.R.E.L. Rep. 97-10.
- COLBECK, S.C. (1998). Sintering in a dry snow cover. *J. of Appl. Phys.*, 84, 4585-4589.
- COLBECK, S.C. (2001). Sintering of unequal grains. *J. of Appl. Phys.*, 89, 4612-4618.
- DALY, G.L. ET WANIA, F. (2004). Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4176-4186.
- DEBYE, P. (1929). Polar molecules. Chemical Catalog Company, Reinhold, New-York.
- DE HOFF, R.T. (1984). Generalized micro-structural evolution by interface controlled coarsening. *Acta Metall. Mater.*, 32, 43-47.
- DE HOFF, R.T. (1991). A geometrically general theory of diffusion controlled coarsening. *Acta Metall. Mater.*, 39, 2349-2360.

- DERMIDJIAN, B.; FERRY, D.; SUZANNE, J.; TOUBIN, C.; PICAUD, S.; HOANG, P.N.M. ET GIRARDET, C. (2002). Structure and dynamics of ice Ih films upon HCL adsorption between 190 and 270 K. I. Neutron diffraction and quasielastic neutron scattering experiments. *J. Chem. Phys.*, 116, 5143-5149.
- DIBB, J.E. ET FAHNESTOCK, M. (2004). Snow accumulation, surface height change, and firn densification at Summit, Greenland: Insights from 2 years of in situ observation. *Journal of Geophysical Research*, 109, doi:10.1029/2003JD004300.
- DOBBINS, R.A.; JIZMAGIAN, G.S. (1966). Optical scattering cross-sections for polydispersions of dielectric spheres. *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 1345-1350.
- DOMINÉ, F. ET THIBERT, E (1996). Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3627-3630.
- DOMINE, F.; CHAIX, L. ET HANOT, L. (2000). Reanalysis and new measurements of N₂ and CH₄ adsorption on ice and snow. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 227, 104-110.
- DOMINE, F.; CABANES, A.; TAILLANDIER, A.-S. ET LEGAGNEUX, L. (2001). Specific surface area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K, and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 771-780.
- DOMINÉ, F. ET SHEPSON, P.B. (2002). Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297.
- DOMINÉ, F. ET REY-HANOT, L. (2002). Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (18), 1873, doi:10.1029/2002GL015078.
- DOMINE, F.; CABANES, A. ET LEGAGNEUX, L. (2002). Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during ALERT 2000 campaign. *Atmos. Environ.*, 36, 2753-2765.
- DOMINÉ, F.; LAUZIER, T.; CABANES, A.; LEGAGNEUX, L.; KUHS, W.F.; TECHMER, K.; HEINRICHS, T. (2003). Snow metamorphism as revealed by scanning electron microscopy. *Microsc. Res. Tech.*, 62, 33-48.
- DOMINE, F.; SALVATORI, R.; LEGAGNEUX, L.; SALZANO, R.; FILY, M. ET CASACCHIA, R. (soumis). Correlation between the specific surface area and the short wave infrared (SWIR) reflectance of snow: preliminary investigation. *Cold Regions Science and Technology*.
- DÖPPENSCHMIDT, A. ET BUTT, H.-J. (2000). Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir*, 16, 6709-6714.
- DOZIER, J. (1992). Remote sensing of alpine snow properties: A review of techniques and accomplishments using the visible wavelengths through the microwave. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 73, p. 195.
- FARMAN J.C.; GARDINER; B.G. ET SHANKLIN, J.D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315, 207-210.
- FERRY, D.; GLEBOV, A.; SENZ, V.; SUZANNE, J.; TOENNIES, J.P. ET WEISS, H. (1996). Observation of the second ordered phase of water on the MgO (100) surface: Low energy electron diffraction and helium atom scattering studies, *J. Chem. Phys.*, 105, 1697-1701.
- FIERZ, C. ET BAUNACH, T. (2000). Quantifying grain shapes changes in snow subjected to large temperature gradients. *Annals of Glaciology*, 31, 439-444.
- FLIN, F.; BRZOSKA, J.-B.; LESAFFRE, B.; COLEOU, C. ET PIERITZ, R.A. (2003). Full three-dimensional modelling of curvature-dependent snow metamorphism: first results and comparison with experimental tomographic data. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, 1-6.

- FLIN, F.; BRZOSKA, J.-B.; LESAFFRE, B.; COLEOU, C. ET PIERITZ, R.A. (2004). Three-dimensional geometric measurements of snow microstructural evolution under isothermal conditions. *Annals of Glaciology*, 38 (1), 39-44.
- FLIN, F.; BRZOSKA, J.-B.; COEURJOLLY, D.; PIERITZ, R.A.; LESAFFRE, B.; COLEOU, C.; LAMBOLEY, P.; TEYTAUD, O.; VIGNOLES, G.L. ET DELESSE, J.-F. (2005). Adaptive estimation of normals and surface area for discrete 3-D objects: Application to snow binary data from X-ray tomography. *IEEE Transactions on Image Processing*, 14, 5, 585-596.
- FRANK, F.C. (1949). The influence of dislocations on crystal growth, *Discuss. Faraday. Soc.*, 5, 48-54.
- FRANK, F.C. (1982). Snow crystals. *Contemp. Phys.*, 23, 3-22.
- FURUKAWA, Y.; YAMAMOTO, M. ET KURODA, T. (1987). Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *J. of Cryst. Growth*, 82, 665-677.
- GIRARDET, C. ET TOUBIN, C. (2001). Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey. *Surface Sci. Reports*, 44, 159-238.
- GLEN, J.W. ET PERUTZ, M.F. (1954). The growth and deformation of ice crystals. *J. Glaciol.*, 2, 397-403.
- GRANBERG, H.B. (1985). Distribution of grain sizes and internal surface area and their role in snow chemistry in a sub-arctic snow cover. *Annals of Glaciol.*, 7, 149-152.
- GRANNAS, A.M.; SHEPSON, P.B.; GUIMBAUD, C.; SUMNER, A.L.; ALBERT, M.; SIMPSON, W.; DOMINÉ, F.; BOUDRIES, H.; BOTTENHEIM, J.W.; BEINE, H.J.; HONRATH, R. ET ZHOU, X. (2002). A study of carbonyl compounds and photochemistry in the arctic atmospheric boundary layer. *Atmos. Environ.*, 36, 2733-2742.
- GREGG, S.J. ET SING, K.S.W. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.
- GRENFELL, T.C. ET MAYKUT, G.A. (1977). The optical properties of ice and snow in the Arctic basin. *J. Glaciol.*, 18, 445-463.
- GRENFELL, T.C.; PEROVICH, D.K. ET OGREN, J.A. (1981). Spectral albedos of an alpine snowpack. *Cold Regions Science and Technology*, 4, 121-127.
- HAAN, D.; ZUO, Y.; GROS, V. ET BRENNINKMEIJER, C.A.M. (2001). Photochemical production of carbon monoxide in snow, *J. Atmos. Chem.*, 40, 217-230.
- HANOT, L. ET DOMINÉ, F. (1999). Evolution of the surface area of a snow layer. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4250-4255.
- HANSON, D.R. ET RAVISHANKARA, A.R. (1992). Investigation of the reactive and nonreactive processes involving ClONO₂ and HCl on water and nitric acid doped ice. *J. Phys. Chem.*, 96, 2682-2691.
- HAUSMANN, M. ET PLATT, U. (1994). Spectroscopy measurement of bromine oxyde in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992. *J. Geophys. Res.*, 99, 399-413.
- HAYNES, D.R.; TRO, N.J. ET GEORGE, S.M. (1992). Condensation and evaporation of H₂O on ice surfaces. *J. Phys. Chem.*, 96, 8502-8509.
- HERBERT, B.M.J.; HALSALL, C.J.; VILLA, S.; JONES, K.C. ET KALLENBORN, R. (2005). Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2998-3005.
- HERBERT, B.M.J.; HALSALL, C.J.; DOMINE, F.; LEGAGNEUX, L.; FITZPATRICK, L.; JONES, K.C.; THOMAS, G.O. ET KALLENBORN, R. (en préparation). Investigating the short-term fluctuations of PCBs and OC pesticides in surface snow in the Norwegian Arctic.

- HERRON, M.M. ET LANGWAY, C.C. (1980). Firn densification: an empirical model. *J. Glaciol.*, 93, 373-385.
- HIGASHI, A. ET SAKAI, N. (1961). Movement of small angle boundary of ice crystal. *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 2359-2360.
- HOBBS, P.V. (1974). *Ice Physics*. Clarendon press, Oxford.
- HOFF, J. T.; MACKAY, D.; JIA, C.Q. et WANIA, F. (1998). Measurement of the specific surface area of snow using the nitrogen adsorption technique. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 58-62.
- HONDOH, T.; AZUMA, K. ET HIGASHI, A. (1987). Self interstitials in ice. *Journal de Physique*, 48, C1-183 - C1-187.
- HONJO, G.; KITAMURA, N.; SHIMAOKA, K. ET MIHAMA, K. (1956). Low temperature specimen method for electron diffraction and electron microscopy. *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 527-536.
- HONRATH, R.E.; GUO, S.; PETERSON, M.C.; DZOBIAK, M.P.; DIBB, J.E. ET ARSENAULT, M.A. (2000). Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystals NO_3^- . *J. Geophys. Res.*, 105, 24183-24190.
- HOUDIER, S.; PERRIER, S.; DOMINÉ, F.; GRANNAS, A.M.; GUIMBAUD, C.; SHEPSON, P.B.; BOUDRIES, H. ET BOTTENHEIM, J.W. (2002). Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 field campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact. *Atmos. Environ.*, 36, 2609-2618.
- HUTTERLI, M. A.; BALES, R. C.; MCCONNELL, J.R. ET STEWART, R.W. (2002). HCHO in Antarctic snow: Preservation in ice cores and air-snow exchange. *Geophys. Res. Lett.*, 29 (8), doi: 10.1029/2001GL014256.
- JELLINEK, K. ET IBRAHIM, S. (1967). Sintering of powdered ice. *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 245-254.
- JOBSON, B. T.; NIKI, H.; YOKOUCHI, Y.; BOTTENHEIM, J.W.; HOPPER, F. ET LEITCH, R. (1994). Measurements of C2-C6 hydrocarbons during the Polar Sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry. *J. Geophys. Res.*, 99, 355-368.
- KAYSER H. (1881). *Wied. Ann.*, 14, p. 451.
- KELLER, V.W.; MCKNIGHT, C.V. ET HALLET, J. (1980). Growth of ice disks from the vapor and the mechanism of habit change of ice crystals. *J. Cryst. Growth*, 49, 458-464.
- KETCHAM, W.M. ET HOBBS, P.V. (1968). Step growth on ice during the freezing of pure water. *Phil. Mag.*, 18, 659-661.
- KIKUCHI, K. ET HOGAN, A.W. (1979). Properties of diamond dust type ice crystals observed in summer seasons at Admundsen-Scott South Pole station. *J. Met. Soc. Japan*, 57, 180-190.
- KINGERY, W.D. (1960). Regelation, surface diffusion and ice sintering. *J. of Appl. Phys.*, 31, 833-838.
- KOBAYASHI, T. (1954). The ice crystals of rectangular plane form. *Contri. Inst. Low Temp. Sci.*, 5, 1-5.
- KOBAYASHI, T. (1961). The growth of snow crystals at low supersaturation. *Phil. Mag.*, 6, 1363-1370.
- KUHS, W.F. ET LEHMANN, M.S. (1986). The structure of ice-Ih. *Water Sci. Rev.*, 2, 1-65.
- KURODA, T. ET LACMANN, R. (1982). Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth form. *J. of Cryst. Growth*, 56, 189-205.
- LAMB, D. ET SCOTT, W.D. (1972). Linear growth rates of ice crystals grown from the vapor phase. *J. Crst. Growth*, 12, 21-31.

- LAMB, D. ET SCOTT, W.D. (1974). The mechanism of ice growth and habit formation. *J. Atmos. Sciences*, 31, 570-580.
- LANGMUIR, I.(1926). *J. Amer. Soc.*, 38, 2221.
- LEGAGNEUX, L.; CABANES, A. ET DOMINE, F. (2002). Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K. *J. Geophys. Res.*, 107 (D17), doi:10.1029/2001JD001016.
- LEGAGNEUX, L. (2003). Evolution de la microphysique du manteau neigeux. Surface spécifique et métamorphisme. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 263 p.
- LEGAGNEUX, L.; LAUZIER, T.; DOMINÉ, F.; KUHS, W.F.; HEINRICHS, T. ET TECHMER, K. (2003). Rate of decay of specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Can. J. Phys.*, 81, 459-468.
- LEGAGNEUX, L.; TAILLANDIER, A.-S. ET DOMINE, F. (2004). Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. *Journal of Applied Physics*, 95, 11, 6175-6184.
- LEGAGNEUX, L. ET DOMINÉ, F. (2005). A mean field model of the decrease of the specific surface area of dry snow during isothermal metamorphism. *Journal of Geophysical Research*, 110, doi:10.1029/2004JF000181.
- LEU, M.T (1988). Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 15, 17-20.
- LESAFFRE, B.; POUATCH, E. ET MARTIN, E. (1998). Objective determination of snow-grain characteristics from images. *Annals of Glaciology*, 26, 112-118.
- LIBBRECHT, K.G. (1999). A cylindrically symmetric Green's function approach for modelling the crystal growth morphology of ice. *Phys. Rev. E*, 60, 1967.
- LIBBRECHT, K.G. ET YU, H. (2001). Crystal growth in the presence of surface melting: supersaturation dependence of the growth of columnar ice crystals. *J. of Cryst. Growth*, 222, 822.
- LIBBRECHT, K.G. : <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/>
- LIFSHITZ, I.M. ET SLYOZOV, V.V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J.Phys. Chem. Solids*, 19, 35-50.
- LONDON, F. (1930). *Z. Physik. Chem.*, 11, p. 222.
- MAGANO, C. ET LEE, C.W. (1966). Meteorological classification of natural snow crystals. *J. of the faculty of Sci.*, Hokkaido University.
- MARBOUTY, D. (1980). An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *Journal of Glaciology*, 26, No. 94.
- MAYER, E. ET PLETZER, R. (1987). Amorphous ice. A microporous solid : astrophysical implications. *J. Phys.*, 48, C1-581-C1-586.
- MCKNIGHT, C.V. ET HALLETT, J. (1978). X-ray topographic studies of dislocations in vapor-grown ice crystals. *J. Glaciol.*, 21, 397-407.
- MICKLE, R.E.; BOTTENHEIM, J.W.; LEITCH, W.R. ET EVANS, W. (1989). Boundary layer ozone depletion during AGASP-II. *Atmospheric Environment*, 23, 2443-2449.
- MIZUNO, Y. (1978). Studies of crystal imperfections in ice with reference to the growth process by the use of X-ray diffraction topography and divergent Laue method. *J. Glaciol.*, 21, 409-418.

- MIZUNO, Y. ET HANAFUSA, N. (1987). Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance. *J. Phys.*, 48, C1.
- MULLINS, W. W. ET SEKERKA, R. F. (1963). Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *J. Appl. Phys.*, 34, 323-329.
- MULVANEY, R.; WOLFF, E.W. ET OATES, K. (1988). Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. *Nature*, 331, 247-249.
- NAKAMURA, T.; ABE, O.; HASEGAWA, T.; TAMURA, R. ET OHTA, T. (2001). Spectral reflectance of snow with a known grain-size distribution in successive metamorphism. *Cold Regions Science and Technology*, 32, 13-26.
- NAKAYA, U. (1954). Snow crystals: natural and artificial. Harvard: Harvard University Press, 174 p.
- NARITA, H. (1971). Specific surface of deposited snow II. *Low Temp. Sci.*, A29, 69-81.
- NELSON, H. ET BAKER, M.B. (1996). New theoretical framework for studies of vapor growth and sublimation of small ice crystals in the atmosphere. *J. of Geophys. Res.*, 101, 7033-7047.
- NELSON, J. (1998). Sublimation of ice crystals. *J. Atmos. Sciences*, 55, 910-919.
- NELSON, J. ET KNIGHT, C. (1998). Snow crystal habit change explained by layer nucleation. *J. Atmos. Sciences*, 55, 1452-1465.
- OSTWALD, W. (1901). Analytische Chemie. Engelmann, Leipzig, 3rd ed.
- PAHAUT, E. ET SERGENT, C. (1991). La neige, formation et évolution. Centre d'Etude de la Neige, Météo France, Grenoble, France.
- PAULING L. (1935). The structure and entropy of ice and other crystals with randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2680-2684.
- PERLA, R.I. (1982). Preparation of section planes in snow specimens. *J. Glaciol.*, 28, 199-204.
- PERLA, R.I.; DOZIER, J. ET DAVIS, R.E. (1986). Preparation of serial sections in dry snow specimens. *J. Microsc.*, 141, 111-114.
- PERRIER, S.; HOUDIER, S.; DOMINE, F.; CABANES, A.; LEGAGNEUX, L.; SUMNER, A.L. ET SHEPSON, P.B. (2002). Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack. *Atmos. Environ.*, 36, 2695-2705.
- PERRIER, S.; SASSIN, P. ET DOMINÉ, F. (2003). Diffusion and solubility of HCHO in ice: preliminary results. *Can. J. Phys.*, 81, 319-324.
- PETRENKO, V. F. ET WHITWORTH, R. W. (1999). Physics of ice. Oxford University Press, New York.
- POLLACK, J.B. ET CUZZI, J.N. (1980). Scattering by non-spherical particles of size comparable to a wavelength: A new semi-empirical theory and its application to tropospheric aerosols. *J. Atmos. Sci.*, 37, 868-881.
- PRUPPACHER, H.R. ET KLETT, J.D. (1978). Microphysics of clouds and precipitation. D. Reidel: Dordrecht, Boston.
- RAYMOND, C. ET TUSIMA, K. (1979). Grain coarsening of water-saturated snow. *J. of Glaciol.*, 22, 86, 83-105.
- READEY, M.J. ET READEY, D.W. (1987). Sintering TiO₂ in HCl atmospheres. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 12, C-358.

- REY, L. (1986). La neige, ses métamorphoses, les avalanches. Centre d'Etude de la Neige, Météo France, Grenoble, France.
- REY-HANOT, L.. (1999). Adsorption de gaz traces sur la glace. Applications à la chimie des nuages et du manteau neigeux. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 295 p.
- ROBINSON, D.A.; DEWEY, K.F. ET HEIM, R.R., Jr. (1993). Global snow cover monitoring: an update. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 74, 1689-1696.
- SCHMITT, B. (1986). La surface de la glace, structure, dynamique et interactions. Implications astrophysiques. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 272 p.
- SEI, T. ET GONDA, T. (1989). The growth mechanism and the habit change of ice crystals growing from the vapor phase. *J. Cryst. Growth*, 94, 697-707.
- SERGET, C.; LEROUX, C.; POUATCH, E. ET GUIRADO, F. (1998). Hemispherical-directional reflectance measurements of natural snow in the 0.9-1.45 μm spectral range: Comparison with adding-doubling modeling. *Ann. Glaciol.*, 26, 59-63.
- SHIMIZU, H. (1970). Air permeability of deposited snow. *Institute of Low Temperature Science*, Sapporo, Japon, Contribution No. 1053.
- SIMPSON, W.R.; KING, M.D.; BEINE, H.J.; HONRATH, R.E. ET ZHOU, X. (2002). Radiation transfer modeling of snow-pack photochemical processes during ALERT2000. *Atmos. Environ.*, 36, 2663-2670.
- SIMPSON, W.R.; PHILLIPS, G.J.; TAILLANDIER, A.-S. ET DOMINE, F. (en préparation). Testing the relationship between snow optical properties and specific surface area.
- SNYDER, V.A.; ALKEMPER, J. ET VOORHEES P.M. (2000). The development of spatial correlations during Ostwald ripening: a test of theory. *Acta. Mater.*, 48, 2689-2701.
- SNYDER, V.A.; ALKEMPER, J. ET VOORHEES P.M. (2001). Transient Ostwald ripening and the disagreement between steady-state coarsening theory and experiment. *Acta. Mater.*, 49, 699-709.
- SOLBERG, S.; HERMANSEN, O.; JORANGER, E.; SCHMIDTBAUER, N.; STORDAL, F. ET HOV, O. (1994). Tropospheric ozone depletion in the Arctic during spring measurements on the Zeppelin mountain on Spitzbergen. *NILU Report OR 27/94*, ISBN 82-425-0575-6.
- SOLOMON, S. (1988). The mystery of the Antarctic ozone "hole". *Rev. Geophys.*, 26, 132-148.
- SOMMERFELD, R.A. (1969). Classification outline for snow on the ground. U.S. Forest Service-Rocky Mountain Forest and Range Experiment Station, Research Paper RM-48, Fort Collins, CO, USA, 24 p.
- SPICER, C.W.; PLASTRIDGE, R.A.; FOSTER, K.L.; FINLAYSON-PITTS, B.J.; BOTTENHEIM, J.W.; GRANNAS, A.M. ET SHEPSON, P.B. (2002). Molecular halogens before and during ozone depletion events in the arctic at polar sunrise: concentrations and sources. *Atmospheric Environment*, 36, 2721-2731.
- STURM, M. ET JOHNSON, J. (1991). Natural convection in the subarctic snow cover. *J. Geophys. Res.*, 96, 11657-11671.
- STURM, M.; HOLMGREN, J. ET LISTON, G.E. (1995). A seasonal snow cover classification system for local to global applications. *American Meteorological Society*, 8 (5), 1261-1283.
- STURM, M. ET BENSON, C.S. (1997). Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. Glaciol.*, 43, 42-59.
- STURM, M.; HOLMGREN, J.; KÖNIG, M. ET MORRIS, K. (1997). The thermal conductivity of seasonal snow. *J. Glaciol.*, 43, No. 143, 26-41.

- SUMNER, A.L. ET SHEPSON, P.B. (1999). Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature*, 398, 230-233.
- SWANSON, A.L.; BLAKE, N.J.; BLAKE, D.R.; ROWLAND, F.S. ET DIBB, J.E. (2002). Photochemically induced production of CH₃Br, CH₃I, C₂H₅I, ethene and propene within surface snow. *Atmos. Environ.*, 36, 2671-2682.
- THIBERT, E. (1996). Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCl-H₂O et HNO₃-H₂O. Implications atmosphériques. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 274 p.
- TOUBIN, C.; PICAUD, S.; HOANG, P.N.M.; GIRARDET, C.; DEMIRDJIAN, B.; FERRY, D. ET SUZANNE, J. (2001). Dynamics of ice layers deposited on MgO(001): Quasielastic neutron scattering experiments and molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 114, 6371-6381.
- TOUBIN, C.; PICAUD, S.; HOANG, P.N.M.; GIRARDET, C.; DEMIRDJIAN, B.; FERRY, D. ET SUZANNE, J. (2002). Structure and dynamics of ice Ih films Structure and dynamics of ice Ih films upon HCL adsorption between 190 and 270 K. II. Molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 116, 5150-5157.
- UNESCO/IASH/WMO (1970). Seasonal snow cover. UNESCO/Int. Assoc. Sci. Hydrol./World Meteorology Organization, Paris, France, 38 p.
- VOORHEES, P.W. (1985). The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38 (1).
- WAGNER, C. (1961). Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Z. Elektrochemie*, 65, 581-591.
- WARREN, S.G. (1982). Optical properties of snow. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20, 67-89.
- WARREN, S.G. ET WISCOMBE, W.J. (1980). A model for the spectral albedo of snow, II, Snow containing atmospheric aerosols. *J. Atmos. Sci.*, 37, 2734-2745.
- WERGIN, W. P.; RANGO A. ET ERBE, E.F. (1995). Observations of snow crystals using low-temperature scanning electron microscopy. *Scanning*, 17, 41-49.
- WETTLAUER, J.S. ET DASH, J.G. (2000). Melting below zero. *Sci. Am.*, 282, 50-53.
- WISCOMBE, W.J. ET WARREN, S.G. (1980). A model for the spectral albedo of snow, I, Pure snow. *J. Atmos. Sci.*, 37, 2712-2733.
- YANG, J.; HONRATH, R.E.; PETERSON, M.C.; DIBB, J.E.; SUMNER, A.-L.; SHEPSON, P.B.; FREY, M.; JACOBI, H.-W.; SWANSON, A. ET BLAKE, N. (2002). Impact of snowpack photochemistry on HO_x levels at Summit, Greenland. *Atmos. Environ.*, 36, 2523-2534.